



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“Propiedades del Sistema Roca – Fluidos :
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R A P E T R O L E R A
P R E S E N T A :

ALMA MARTÍNEZ NICOLÁS



DIRECTOR DE TESIS : Ing. Manuel Villamar Viguera

DIRECTORA ADJUNTA : Ing. Guadalupe Contreras Ordaz

CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F, MÉXICO

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
60-I-1162

SRITA. ALMA MARTÍNEZ NICOLÁS
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Manuel Villamar Vigueras y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

PROPIEDADES DEL SISTEMA ROCA – FLUIDO: CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

	RESUMEN
	OBJETIVOS
	PREFACIO
I	CONCEPTOS FUNDAMENTALES
II	IMPORTANCIA DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO EN LA INGENIERÍA DE YACIMIENTOS
III	FUNDAMENTOS DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO
IV	MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO
V	DETERMINACIÓN DE LA CEC CON EL MÉTODO MBT A MUESTRAS DE DIFERENTES ESTRATOS DE LA PERFORACIÓN DE UN POZO
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
	NOMENCLATURA
	REFERENCIAS

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

CD. Universitaria, D. F., a 11 de Noviembre del 2010

El Presidente del Comité de Titulación de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

DR. RICARDO JOSÉ PADILLA Y SÁNCHEZ

RJPYS*RGTS*srs

Propiedades del Sistema Roca – Fluidos :
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

ALMA MARTÍNEZ NICOLÁS

UNAM 2011

A mi familia.

A mis amigos.

Agradecimientos

A mis padres Agustín y Macrina. A mis hermanas Adriana, Gaby y Nancy ...

Gracias por su apoyo, por creer en mí y por ayudarme de todas las formas posibles durante toda mi vida para concluir con esta etapa de mi formación profesional y para llegar a donde estoy ahora.

A la Ing. Lupita Contreras Ordaz ... Por la amistad brindada, la paciencia, las enseñanzas, el tiempo y la dedicación que tuvo conmigo para realizar esta tesis.

Al Ing. Manuel Villamar Viguera ... Por la sugerencia del tema, la información, la atención, la paciencia y la dedicación para revisar este trabajo.

A la Ing. Cristina Avilés Alcántara, al Ing. Bernardo Martell Andrade y al M.I. Alberto Herrera Palomo ... Por el tiempo, la dedicación y sus imprescindibles comentarios para mejorar mi trabajo.

A los Ing. Ricardo Castrejón Pineda e Ing. Pedro Javier ... Por la atención y la información proporcionada para realizar este trabajo.

A mis amigos y compañeros . . . Por hacer más agradable mi recorrido por la Universidad:

Rogelio Alvarez, Arcadio Bahena, Carlos Cruz, Lenin Mendoza, Alberto Rosales, Carlos Valdés, Manuel Aguilar, César Vargas, Juan Velázquez, Francisco Cervantes, Lilia Sánchez, Armando Ehecatl, Priscila Vargas, Sandra Álvarez, Ana Laura García, Ulises Bruno, Iván Chávez, Jessica Delgado, Germán Escobedo, Erwin Estrada, Susana Galicia, Gerson Garduño, Jesús Hernández, Alexander Ibáñez, Yudel Juárez, Erika Leynes, Miguel Oropeza, Mariel Quijada, Liz Ramírez, Arturo Rodríguez, Ricardo Serrano, Lizbeth Urióstegui, Antonio Vázquez, Naae Vázquez . . . y demás personas que compartieron su tiempo conmigo en la Universidad.

Y claro que no podían faltar mis amigas:

Maricela Cornejo y Araceli Guzmán.

A la Facultad de Ingeniería.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

GRACIAS.

Contenido

Resumen	xi
Objetivos	xii
Prefacio	xiii
1 Conceptos Fundamentales	1
1.1 Introducción	1
1.2 Propiedades petrofísicas	3
1.2.1 Porosidad	3
1.2.2 Permeabilidad	10
1.2.3 Saturación de fluido	12
1.2.4 Tortuosidad	14
1.3 Propiedades eléctricas	15
1.3.1 Conductividad y resistividad	15
1.3.2 Factores que afectan a la resistividad eléctrica de la roca y del agua salada en el yacimiento	18
1.3.3 Relación entre las propiedades eléctricas de una roca con otras de sus propiedades físicas	19
1.4 Las arcillas en los yacimientos de petróleo	23
1.4.1 Lutitas y arcillas	23
1.4.2 Características y propiedades fisicoquímicas de las arcillas	24
1.4.3 Orígenes de las arcillas y sus modelos de distribución en el yacimiento . .	27
1.4.4 Conductividad en las arcillas	30

1.5	El agua en los yacimientos de hidrocarburos	31
1.5.1	Agua de formación	31
1.5.2	Principales componentes del agua de formación	32
1.5.3	Salinidad del agua de formación	34
1.5.4	El agua en los minerales de arcilla	36
2	Importancia de la Capacidad de Intercambio Catiónico en la Ingeniería de Yacimientos	37
2.1	Introducción	37
2.2	La estructura de los minerales de arcilla	38
2.3	Interacción agua – arcilla	41
2.4	Capacidad de intercambio catiónico, <i>CEC</i>	42
2.5	Capacidad de intercambio catiónico por unidad de volumen de poros, Q_v	44
2.6	Factores relacionados con la <i>CEC</i>	46
2.6.1	pH	46
2.6.2	Composición del agua de formación	47
2.6.3	Tamaño y naturaleza de las partículas	47
2.6.4	Tipo de cationes intercambiables	48
2.6.5	Área superficial o específica	48
2.6.6	Permeabilidad	48
2.6.7	Volumen de arcilla	50
2.6.8	Porosidad y porosidad efectiva	53
2.6.9	Interpretación de registros geofísicos en formaciones arcillosas	55
2.6.10	Saturación de agua	58
2.7	Modelos para el cálculo de saturación de agua basados en la <i>CEC</i>	60
2.7.1	Modelo de Waxman – Smits	60
2.7.2	Modelo de Dos Aguas	65
3	Fundamentos de la Capacidad de Intercambio Catiónico	70
3.1	Introducción	70
3.2	Cationes de intercambio	71
3.3	Mecanismos generadores de cargas negativas en las arcillas	72

3.3.1	Sustituciones atómicas isomórficas dentro de la red del mineral de arcilla	73
3.3.2	Mecanismo de uniones rotas	74
3.3.3	Disociación de los grupos hidróxilo de las capas basales	74
3.4	Teorías del intercambio iónico	75
3.4.1	Teoría de la red cristalina	76
3.4.2	Teoría de la membrana semipermeable	77
3.4.3	Teoría de la doble capa eléctrica	79
3.5	Espesor de la doble capa eléctrica en el medio poroso	85
3.6	Agua ligada a la arcilla	88
3.7	Conductividad en arenas arcillosas	91
4	Medición de la Capacidad de Intercambio Catiónico	95
4.1	Introducción	95
4.2	Variables que influyen en la determinación de la <i>CEC</i>	97
4.2.1	Influencia del <i>pH</i>	97
4.2.2	Temperatura	99
4.2.3	Naturaleza y concentración del catión índice	99
4.2.4	Iones libres, sales solubles, caliza, yeso	100
4.2.5	Tiempos de contacto, agitación y equilibrio	101
4.2.6	Relación muestra arcillosa – solución	102
4.2.7	Tratamientos previos de la muestra arcillosa	103
4.3	Métodos para cuantificar el catión de intercambio	104
4.3.1	Métodos volumétricos	104
4.3.2	Métodos instrumentales	104
4.4	Métodos recomendados para determinar la <i>CEC</i> en formaciones arcillosas	108
4.4.1	Tratamiento de las muestras previo a la determinación de la <i>CEC</i>	108
4.4.2	Método de cloruro de bario y sulfato de magnesio	110
4.4.3	Método de cloruro de hexamincobaltato	115
4.4.4	Método de azul de metileno	116
4.4.5	Método de acetato de amonio en presencia de un buffer a <i>pH</i> 7.0	123
4.4.6	Método de acetato de sodio en presencia de un buffer a <i>pH</i> 8.2	132

4.4.7	Método de cloruro de bario en presencia de un buffer de tri – etanol – amina a pH 8.1	136
4.4.8	Método de salinidad múltiple	140
4.4.9	Método de potencial de membrana	141
5	Determinación de la CEC con el Método MBT a Muestras de Diferentes Estratos de la Perforación de un Pozo	145
5.1	Introducción	145
5.2	Aplicación del método <i>MBT</i>	148
5.3	Tratamiento para cada muestra	148
5.4	Preparación de la solución de azul de metileno 10 <i>g/L</i>	149
5.5	Metodología del American Petroleum Institute (<i>API</i>)	149
5.6	Resultados	150
	Conclusiones y Recomendaciones	154
	Nomenclatura	157
	Referencias	164

Lista de Figuras

1.1	Forma esquemática en la cual el empaquetamiento de los granos afecta a la porosidad.	7
1.2	Diagrama porosidad – profundidad para arenas cuarzosas.	8
1.3	Representación esquemática de la permeabilidad de una roca.	10
1.4	Relación porosidad – permeabilidad en arenas.	12
1.5	Representación esquemática de las líneas de flujo de una roca.	14
1.6	Esquema de resistividades en las zonas adyacentes a un pozo en una formación invadida.	16
1.7	Resistividades del agua y de la roca. Resistividad del agua en los tres casos, R_w	20
1.8	Trayectoria de flujo de corriente en los tres casos de resistividad.	20
1.9	Estructuras fundamentales de las arcillas.	24
1.10	Construcción de los cuatro principales grupos de arcillas.	25
1.11	Forma en que las arcillas autógenas se generan en el poro.	28
1.12	Forma esquemática en la cual se puede distribuir la lutita en los sedimentos.	29
1.13	Conductividad de la arena arcillosa con $S_w = 100\%$ en función de la conductividad del agua de formación.	31
1.14	Conductividad del agua de formación en función de su concentración de sales.	35
2.1	Tetraedro elemental de los silicatos formadores de arcillas.	38
2.2	(a) Estructura tetraédrica, (b) Hoja tetraédrica; tipo T , formada por un anillo de 6 tetraedros.	39
2.3	(a) Estructura octaédrica, (b) Hoja octaédrica; tipo O	39
2.4	Estructura molecular de la lámina $T - O$, y representación esquemática de la distribución de cargas en la estructura de las láminas $T - O$	40
2.5	Estructura molecular de la lámina $T - O - T$, y representación esquemática de la distribución de cargas en la estructura de las láminas $T - O - T$	40

2.6	Relación de la <i>CEC</i> con el <i>pH</i> de la solución.	47
2.7	Relación de la <i>CEC</i> con el área superficial de las arcillas.	49
2.8	Relación de la <i>CEC</i> con la caída de la permeabilidad, para salmueras de distintas composiciones.	50
2.9	Relación de la <i>CEC</i> con la permeabilidad final en pruebas de desplazamiento.	50
2.10	Relación de la Q_v (<i>CEC</i>) con el volumen de lutita.	51
2.11	a) Correlaciones empíricas que relacionan el V_{sh} con el I_{sh} . b) Gráfica cruzada de los registros densidad – neutrón.	52
2.12	Relación de la porosidad con la <i>CEC</i>	54
2.13	Gráficas de E_c vs. Concentración de <i>NaCl</i> , para $Q_{vsh} = 1 \text{ meq/cm}^3$ (izq.), y para $Q_{vsh} = 10 \text{ meq/cm}^3$ (der.).	57
2.14	Conductividad del núcleo con $S_w = 100\%$ en función de la conductividad de la solución en equilibrio.	62
2.15	Conductancia equivalente de los contraiones, <i>B</i> , vs. resistividad de la salmuera en equilibrio a varias temperaturas.	63
2.16	Modelo de Dos Aguas de una formación arcillosa saturada al 100% con agua.	67
2.17	Esquema de la división de una arena arcillosa saturada con agua e hidrocarburos en el modelo de Dos Aguas.	69
3.1	Mecanismo de sustituciones atómicas.	73
3.2	Mecanismo de uniones rotas: a) Antes de la fractura del mineral arcilloso; b) Después de la fractura del mineral.	74
3.3	Mecanismo de disociación de los grupos OH^-	75
3.4	Teoría de la red cristalina.	76
3.5	Teoría de la membrana semipermeable.	77
3.6	Relación del potencial de membrana vs <i>CEC</i>	78
3.7	Esquema de la doble capa de acuerdo con el cambio en la densidad de carga (izquierda) y con la distribución de cationes y aniones (derecha).	81
3.8	Representación esquemática de la doble capa en un sistema arcilla – agua salada.	81
3.9	Potenciales debidos a la doble capa eléctrica.	82
3.10	Modelos esquemáticos que representan la teoría de la doble capa eléctrica según: a) Helmholtz, b) Gouy y c) Stern.	82

3.11	Variación de potencial en diferentes modelos de doble capa eléctrica.	83
3.12	Representación de la doble capa en un medio poroso.	86
3.13	Variación de la concentración iónica para tres poros de distintos tamaños, con espesor de la doble capa constante.	86
3.14	Esquema de concentraciones iónicas de la capa difusa según Gouy.	87
3.15	Esquema del <i>OHP</i> en el cual se representa la forma en que el agua impregna a la superficie de la arcilla.	87
3.16	Esquema de la doble capa debida a la disociación del agua y la consecuente formación del agua ligada a la arcilla.	89
3.17	Diferentes tipos de fluidos en un yacimiento areno – arcilloso.	91
3.18	Esquema de la distribución de carga en una arena arcillosa.	93
4.1	Tipos de flama característica para el litio, sodio y potasio.	105
4.2	a) Esquema de funcionamiento de un flamómetro. b) Fotómetro de Flama Corning (Laboratorio de Química, Salón 315, Fac. Ing. UNAM).	105
4.3	Forma de la curva de calibración.	106
4.4	a) Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de absorción atómica. b) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Analyst 300, PEMSA (Laboratorio de Química, Salón 315, Fac. Ing. UNAM).	107
4.5	Molécula del cloruro de hexamincobaltato.	115
4.6	Determinación de la <i>CEC</i> por el método de azul de metileno.	117
4.7	Molécula del catión de azul de metileno, correspondiente al cloruro azul de metileno $C_{16}H_{18}N_3S^+ \cdot Cl^-$ ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot 3H_2O$).	118
4.8	Comparación entre la Q_v determinada con métodos de titulación conductimétrica (métodos destructivos del núcleo), y la Q_v obtenida con mediciones de potencial de membrana.	142
4.9	a) Celda de potencial de membrana. b) Celda de potencial de membrana para un núcleo arcilloso cuando está saturado con soluciones de <i>NaCl</i> muy diluidas.	143
5.1	Equipo necesario para triturar (mortero) y tamizar (malla 150).	148
5.2	Muestras arcillosas antes de ser trituradas y tamizadas.	148
5.3	Muestras trituradas y tamizadas antes de secarse en el horno.	149

5.4	Matraz que contiene la suspensión de arcilla antes de la titulación con azul de metileno.	150
5.5	Solución de azul de metileno (izq.). Equipo utilizado para la titulación de la suspensión de arcilla con solución de azul de metileno (der.).	151
5.6	Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de mudstone arcilloso. . .	152
5.7	Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de marga.	152
5.8	Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de mudstone bentonítico.	152
5.9	Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de lutita.	152

Lista de Tablas

1.1	Clasificaciones de los yacimientos.	1
1.2	Expresiones para el cálculo de la porosidad conforme a la interconexión del espacio poroso.	4
1.3	Expresiones para el cálculo de la porosidad conforme a las características geológicas del yacimiento.	5
1.4	Intervalos generales para la clasificación de la permeabilidad.	11
1.5	Tipos de permeabilidad.	11
1.6	Características de los principales grupos de arcillas.	25
1.7	Clasificación general de las lutitas con composición variable de minerales de arcilla. . .	25
1.8	Resumen de la nomenclatura y unidades para la salinidad del agua de formación. . . .	34
2.1	Unidades de la capacidad de intercambio catiónico (<i>CEC</i>).	43
2.2	Valores de peso equivalente para cationes de intercambio comunes en las formaciones arcillosas.	43
2.3	Conversión de cationes a valores miliequivalentes.	44
2.4	Unidades de la capacidad de intercambio catiónico volumétrica (Q_v).	45
2.5	Reactividad agua – arcilla para algunas arcillas del ámbito petrolero de México. . . .	46
2.6	Determinación del V_{sh} a partir de registros geofísicos.	52
2.7	Porosidades de lutita calculadas con datos de <i>CEC</i> de la lutita seca.	55
2.8	Porosidades comunes de lutitas obtenidas del registro neutrón.	55
2.9	Correlaciones para el cálculo de la saturación de agua.	59
5.1	Resumen de datos y características de las 4 muestras utilizadas para la determinación de la <i>CEC</i>	145
5.2	Columna geológica compuesta Tabasco – Chiapas.	146

5.3 Columna geológica compuesta Tabasco – Chiapas (continuación). 147

5.4 Resultados del método *MBT* para la determinación de la *CEC* en las cuatro muestras arcillosas. 153

Resumen

El tema central de esta tesis es la Capacidad de Intercambio Catiónico (*CEC*). Para el desarrollo del tema se presentan los conceptos fundamentales de la caracterización de formaciones más relevantes, así como las características y propiedades de las arcillas y formaciones arcillosas, y del agua de formación en los yacimientos. También se presenta la relación que tiene la *CEC* en la interpretación de algunos registros geofísicos, y su importancia en las propiedades petrofísicas de las formaciones, sobre todo en el aumento de la conductividad de la formación.

Además, se presentan los métodos más comunes para determinar la *CEC* en rocas de yacimientos petroleros y se describen los factores que influyen en la medición y el tratamiento que se le debe dar a la muestra antes de determinar este parámetro.

De los métodos descritos se aplicó el método de azul de metileno (*MBT*) a cuatro muestras de canal, representativas de diferentes estratos de la perforación de un pozo de la región Sur. Se escogió este método por ser de fácil aplicación y por la confiabilidad de sus resultados cuando el método se aplica con el debido cuidado. Se reportan los resultados obtenidos.

Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones propias de este trabajo.

Objetivos

Este trabajo se desarrolló con base en los siguientes objetivos:

- Definir el fenómeno de la capacidad de intercambio catiónico (*CEC*);
- Presentar la relación que tiene la *CEC* con las propiedades petrofísicas y eléctricas de las formaciones arcillosas;
- Explicar el efecto que tiene la *CEC* en el exceso de conductividad de las formaciones arcillosas, y la consecuente alteración del valor en el cálculo de saturación de agua;
- Describir los distintos métodos para determinar la *CEC* de arcillas y rocas arcillosas. Presentar el método *MBT* como el más sencillo para determinar la *CEC* en muestras de roca arcillosa;
- Enfatizar la importancia de la medición de la *CEC*, como un parámetro más, en la caracterización de formaciones.

Prefacio

EN la Ingeniería Petrolera es de gran importancia el estudio de las propiedades y características de la roca, de los fluidos y del sistema roca – fluidos de un yacimiento, así como los fenómenos e interacciones que suceden en el mismo. El conocimiento de esos parámetros es de gran ayuda para obtener una mejor caracterización de formaciones y de yacimientos.

La caracterización de formaciones comprende el procesamiento de datos de perforación, muestras de roca, muestras de fluidos, registros geofísicos y pruebas en el pozo, para que con ello podamos determinar las propiedades y características de la roca, de los fluidos y del sistema roca – fluidos alrededor del pozo. Debemos notar que esta caracterización debe extenderse por todo el yacimiento o campo petrolero, durante todas las etapas de explotación del mismo: exploración, desarrollo, producción y abandono; a esto último se le conoce como caracterización de yacimientos, y su objetivo principal es determinar las propiedades y características del yacimiento o campo petrolero, importantes para su explotación.

Para hacer una buena caracterización de formaciones, debemos conocer las propiedades y características de la roca, de los fluidos y del sistema roca fluidos; estas propiedades se obtienen de pruebas en núcleos en el laboratorio, análisis pVT , registros geofísicos, etc.

Los estudios de caracterización han mostrado que la presencia de arcilla causa problemas tanto de operación como en la medición de parámetros. La cantidad de la misma y su distribución en el yacimiento pueden llevar a errores, sobre todo a la hora de interpretar registros geofísicos, y por lo tanto los valores de los parámetros que deseemos determinar no serán los representativos de la formación.

Uno de los fenómenos que pueden ayudarnos a tener una mejor comprensión sobre la interacción del sistema roca – fluidos en un yacimiento petrolero es la capacidad de intercambio catiónico (CEC). Este fenómeno ocurre principalmente en formaciones arcillosas y es de suma

importancia al momento de interpretar registros geofísicos, particularmente los de tipo eléctrico, y posteriormente en la determinación de parámetros tales como el valor de la saturación de agua en formaciones arcillosas.

Por su naturaleza las arcillas presentan una carga negativa en su superficie, cuando la arcilla se encuentra inmersa en una solución acuosa, como ocurre de manera natural en el yacimiento, los iones que balancean esa carga negativa pueden intercambiarse con los de la solución acuosa, dando como resultado un valor de *CEC*.

La *CEC* es la responsable del exceso de conductividad que presentan las formaciones arcillosas, por lo que su conocimiento y determinación son muy importantes en la interpretación de algunos registros geofísicos. Como la conductividad de la formación influye directamente en el cálculo de la saturación de agua, es muy importante incluir la *CEC* como parámetro de cálculo para determinar la saturación de agua en formaciones arcillosas.

Algunos autores ya han demostrado el efecto que tiene la *CEC* en la conductividad de la formación y, por consecuencia, en el cálculo de la saturación de agua; por lo que han desarrollado modelos de conductividad para determinar la saturación de agua en formaciones arcillosas, basados en la capacidad de intercambio catiónico. Estos modelos son los de Waxman – Smits y Dos Aguas.

Además del efecto que tiene la *CEC* en la conductividad de la formación, este fenómeno también puede alterar la permeabilidad de la formación y su porosidad efectiva, esta última debido a la presencia de una capa de agua que está impregnada en la arcilla. La formación de esta capa de agua es inherente a la presencia de la *CEC*.

Capítulo 1

Conceptos Fundamentales

1.1 Introducción

Definición 1 *Un yacimiento es la porción porosa y permeable del subsuelo que contiene aceite, gas y agua en los poros de las rocas. Para su estudio, principalmente se clasifican según lo indica la Tabla 1.1 [38, 45].*

Clasificación por	Yacimiento
Roca almacenadora	<i>Sedimentos clásticos o terrígenos:</i> Arenas; Areniscas. <i>Sedimentos carbonatados:</i> Calizas detríticas; Calizas porosas cristalinas; Calizas fracturadas; Calizas oolíticas.
Trampa	<i>Estructurales:</i> Sinclinales; Anticlinales; Domos Salinos; Fallas; Discordancias. <i>Estratigráficos:</i> Lentes de arena; Cambio de facies; Calizas o dolomías porosas; Sello asfáltico; Cambio de permeabilidad. <i>Combinados.</i>
Fluidos almacenados	Aceite y gas disuelto; Aceite, gas disuelto y gas libre; Gas seco; Gas húmedo; Gas y condensado.
Presión original	Aceite bajosaturado; Aceite saturado.
Mecanismo de producción	Expansión de los fluidos y la roca; Expansión del gas disuelto liberado, Expansión del gas; Empuje por agua; Segregación gravitacional; Empujes combinados; Empujes artificiales.
Diagrama de fases	<i>Una fase:</i> Gas; Punto de rocío (gas y condensado retrógrado); Punto de burbujeo (aceite bajosaturado). <i>Dos fases:</i> Aceite saturado con o sin casquete de gas asociado.

Tabla 1.1: Clasificaciones de los yacimientos.

Los yacimientos de arenas, cuya porosidad se debe a la textura de los fragmentos pueden ser arenas limpias o sucias (con cieno, limo, lignita, bentonita y otros materiales arcillosos); los yacimientos de areniscas son arenas con alto grado de cementación por materiales calcáreos, dolomíticos, arcillosos, etc. En el caso de los yacimientos de sedimentos carbonatados, la mayor parte de estos presentan impurezas clásticas como mezclas de arena, cuarzo, limo y arcilla, sobre todo illita, la cual no es muy notable debido a su grano muy fino.

La presencia de arcillas se puede encontrar dentro de los yacimientos descritos anteriormente ya sea en menor o mayor grado. Las arcillas están comúnmente interestratificadas con areniscas, rocas carbonatadas o ambas; por lo tanto, existen muchas probabilidades de que la arcilla y/o lutita estén presentes en un yacimiento, y que la roca almacén esté situada entre capas de arcillas. Muy pocos yacimientos de hidrocarburos están libres de minerales de arcilla.

Una formación se considera limpia si el contenido de lutita es menor del 5% del contenido total de la roca; es arcillosa si el contenido de lutita en la roca varía de 5% a 33%, y si el contenido de lutita en la roca es mayor de 33% la formación se considera muy arcillosa o lutita [24, 44].

Los yacimientos areno – arcillosos^A tienen la siguiente complejidad [12]:

- Son depósitos de baja permeabilidad,
- Tienen continuidad limitada y/o muy heterogénea, con formaciones delgadas,
- Tiene presión inicial baja y cercana a la de saturación,
- Presentan medios deformables, permeabilidad y conductividad de fractura variables,
- Presentan baja transmisibilidad vertical,
- Son formaciones reactivas a los fluidos,
- Tienen baja productividad de pozos,
- Son difíciles de representar en los modelos de simulación matemática de yacimientos debido a que tienen limitada representación de su heterogeneidad y fracturas hidráulicas.

Para que la extracción de los hidrocarburos del yacimiento, se realice en forma segura y rentable, se requiere de una caracterización del yacimiento, que describa de forma precisa las

^AEn México una formación arcillosa muy conocida es la de Chicontepec, en la cual la distribución de los estratos con hidrocarburos son del Paleoceno – Eoceno Inferior, que corresponden a cuerpos potentes de sedimentos localizados entre los 800 y 1800 m, los cuales están constituidos por una alternancia de areniscas y lutitas: lentes de sedimentos de arenas en limos y arcillas, lo que hace difícil su explotación. La formación de Chicontepec tiene los sedimentos más importantes de corriente de turbidez, tiene aproximadamente 30% de la reserva probada; pero sus hidrocarburos son difíciles de explotar. La generación, acumulación y acarreo de las turbiditas es tan rápida, que no alcanza a hacerse una buena clasificación vertical del tamaño de grano y se presenta la granulometría general de gruesos en el fondo a finos en la cima, con intercalaciones de finos [8, 45].

propiedades de los fluidos, de la roca y del sistema roca – fluidos, estos parámetros ayudan a evaluar el potencial de un yacimiento; la cantidad de hidrocarburos que tiene y sus intervalos potencialmente productores.

Las formaciones geológicas que se encuentran en los yacimientos petroleros, desempeñan funciones como elementos estructurales, recipientes de almacenamiento de hidrocarburos, agua y energía calorífica, así como barreras impermeables y medios de transporte de energía y de los fluidos. Entre las propiedades más importantes que se utilizan para describir estas funciones se encuentran las propiedades petrofísicas y eléctricas. A continuación se describen las propiedades petrofísicas y eléctricas de las rocas presentes en un yacimiento, las pruebas que se les realizan a éstas, así como propiedades y características de las arcillas y formaciones arcillosas y algunos conceptos referentes al agua de formación en los yacimientos.

1.2 Propiedades petrofísicas

1.2.1 Porosidad

Definición 2 La porosidad de una roca, ϕ , es la relación que existe entre el volumen de los espacios vacíos o huecos de una roca y el volumen total de la misma; es decir, es la fracción o porcentaje del volumen total de una roca que es ocupada por poros o huecos. Se calcula conforme a la ecuación (1.1).

$$\begin{aligned} \phi &: \text{porosidad, \% o frac,} \\ V_p &: \text{volumen de poros o espacios vacíos,} \\ V_r &: \text{volumen total de la roca (sólidos + poros).} \end{aligned} \quad \phi = \frac{V_p}{V_r} \quad (1.1)$$

Existen dos maneras principales de clasificar a la porosidad, de acuerdo con:

- La interconexión del espacio poroso,
- Las características geológicas de la formación.

Durante el proceso de sedimentación y litificación algunos de los poros que se desarrollaron inicialmente pudieron sufrir aislamiento debido a varios procesos diagenéticos como la cementación o compactación; por consiguiente, en la roca algunos poros se encuentran intercomunicados y otros poros se encuentran aislados. De acuerdo con esta *interconexión del espacio poroso*, la porosidad se puede clasificar en porosidad absoluta, interconectada, potencial y efectiva. Esto se observa en la Tabla 1.2.

Porosidad	Definición
Absoluta	ϕ_a : porosidad absoluta, % o frac, $\phi_a = \frac{V_{pc} + V_{pnc}}{V_r}$ V_{pc} : volumen de poros comunicados, V_{pnc} : volumen de poros no comunicados, V_r : volumen total de la roca.
Interconectada	ϕ_c : porosidad interconectada, % o frac, $\phi_c = \frac{V_{pc}}{V_r}$ V_{pc} : volumen de poros comunicados, V_r : volumen total de la roca.
Potencial	Ésta, ϕ_p , es parte de la porosidad interconectada en la cual el diámetro de los canales de conexión entre los poros es lo suficientemente grande para permitir el paso de los fluidos (más de 50μ para el aceite, y más de 5μ para el gas [30]).
Efectiva	Ésta, ϕ_e , excluye a los poros no conectados, a las arcillas y su agua ligada, y considera solamente a los fluidos libres. Sin embargo, el espacio efectivo de los poros puede contener fluidos que no son tan libres o movibles; esto significa que no toda la ϕ_e está disponible para la saturación de hidrocarburos, ya que alguna porción de la ϕ_e contiene agua irreductible unida a la superficie de los granos de arena por medio de fuerzas de tensión superficial.

Tabla 1.2: Expresiones para el cálculo de la porosidad conforme a la interconexión del espacio poroso.

La porosidad absoluta, relaciona el volumen total de poros, comunicados y no comunicados, con el volumen total de la roca; mientras que la porosidad interconectada es la relación que existe entre el volumen de los poros comunicados de una roca, con el volumen total de la misma. La porosidad interconectada indica la factibilidad de la roca para conducir fluidos, sin embargo no mide la capacidad de flujo de una roca. Este tipo de porosidad es afectado por factores litológicos como el tipo, contenido e hidratación de las arcillas presentes en la roca, entre otros.

La clasificación de la porosidad de acuerdo con las *características geológicas del yacimiento* (si la porosidad se formó inicialmente o si fue producto de una diagénesis subsecuente) se muestra en la Tabla 1.3.

La porosidad primaria o porosidad tipo 1, ϕ_1 , es la que se desarrolló al mismo tiempo en que los sedimentos fueron depositados; es decir, es el resultado de los procesos originales de formación del medio poroso (depositación, compactación, etc.). Se refiere, por lo general, a la porosidad de la matriz, ϕ_m , ya sea en una formación consolidada o en una deleznable, cuando tiene muy poco cementante o no tiene. Depende de la forma tamaño y acomodamiento de los sólidos, es la más común en rocas sedimentarias clásticas, como las areniscas detríticas; aunque

Porosidad	Origen	Tipo
Primaria, ϕ_1	Sedimentación	Intercristalina Intergranular o Interpartícula Intragranular o Intrapartícula Planos Interestratificados
Secundaria, ϕ_2	Cementación	Fenestral
$\phi_s = \phi_f = \phi_2$	Solución	Vugular Dolomitización
	Movimiento tectónico, compactación o deshidratación	Fractura
Absoluta o Total	$\phi_a = \phi_T = \phi_1 + \phi_2$	(1.2)

Tabla 1.3: Expresiones para el cálculo de la porosidad conforme a las características geológicas del yacimiento.

también algunas rocas carbonatadas, como calizas y dolomitas pueden presentar este tipo de porosidad según la forma en que fueron depositadas [39].

La porosidad primaria a su vez se clasifica en: a) **intercristalina**, se le conoce comúnmente como microporosidad, y se refiere a los espacios existentes entre los planos de un cristal o espacios vacíos entre cristales de una roca o partículas tamaño lodo. Muchos de estos poros son subcapilares, con diámetros de poros menores de 0.002 mm . Es característica de rocas ígneas y metamórficas, pero también de carbonatos que han sufrido cristalización, particularmente dolomías recristalizadas [30, 56]; b) **intergranular**, característica de las areniscas, es función del espacio vacío entre granos detríticos, e inicialmente existe en los espacios intersticiales de cualquier clase en todo tipo de roca, principalmente en las sedimentarias; pero se reduce progresivamente por la diagénesis. Esta porosidad comprende el tamaño de subcapilar a súpercapilar, con diámetros de poro mayores de 0.5 mm ; c) **intrapartícula**, característica de sedimentos carbonatados con restos fósiles, encontrándose la porosidad dentro de los granos detríticos; d) **planos interestratificados**, existe concentración de espacios vacíos de diferentes variedades paralelos a los planos de estratificación. Entre las causas de estos espacios vacíos se encuentran: diferencias en los sedimentos depositados, tamaño de las partículas, arreglos de depositación y ambientes de depósito; e) **espacios sedimentarios misceláneos**, esta porosidad se debe a la existencia de espacios vacíos resultantes de la depositación de fragmentos detríticos de fósiles y del empacamiento de oolitas; también se debe a la existencia de espacios cavernosos de tamaño irregular y variable y los creados por organismos vivos, ambos formados durante el momento

de la depositación.

La porosidad secundaria o post – depósito, ϕ_s , se debe a los procesos geológicos o artificiales posteriores a la depositación de los sedimentos que experimenta el medio poroso; por lo tanto, la magnitud, forma, tamaño e interconexión de los poros podría no tener relación directa con la forma de las partículas sedimentarias originales. Se le conoce también como porosidad de las fracturas, ϕ_f , porosidad tipo 2, ϕ_2 , o doble porosidad. Esta porosidad se debe a la disolución de la matriz por acción del agua de formación, lo cual da lugar a la formación de cavernas, vesículas y/o vóculos; también se debe a los esfuerzos mecánicos que dan origen a fracturas y fisuras. La cantidad de espacios porosos en los carbonatos es considerablemente menor y la forma del poro es mucho más variada; por lo tanto, la mayoría de las rocas carbonatadas son de escasa porosidad – menor que la porosidad de las arenas –, siendo ésta principalmente de tipo secundario (intergranular, intercrystalina, móldica, vugular, brechoide, en fracturas, cavernosa y múltiple) [37].

La porosidad secundaria se clasifica en: a) **fenestral**, ocurre en fragmentos de arenas carbonatadas, donde se gradúa en porosidad primaria, pero es más característica en lodos con pellets, laminitas de algas y lodos homogéneos de origen intermarea y lagunar. Esta porosidad también se debe a los espacios secundarios creados por arrecifes, linchamientos y llanos, y a los espacios vacíos causados por brechas submarinas y conglomerados que resultan de movimientos gravitatorios del material del fondo marino después de litificación parcial [30,56]; b) **vugular o de disolución**, es la porosidad integrada por los canales resultantes de la disolución del material rocoso o de organismos, como los caparazones de pequeños crustáceos, por acción de corrientes subterráneas de agua ligeramente ácida o soluciones calientes o tibias que circulan a través de la roca; a estos canales se les llama vóculos. De esta manera, las aperturas causadas por meteorización (como las cavernas) y espacios vacíos causados por organismos vivientes pueden sufrir alargamiento debido a esta disolución [39,56]; c) **de dolomitización**, proceso mediante el cual la caliza se transforma en dolomita; este es un proceso importante ya que algunas rocas carbonatadas están constituidas solamente por calizas. Si el agua circulante a través del espacio poroso contiene cantidades suficientes de sal de magnesio, el calcio en la roca puede intercambiarse por el magnesio en solución. Debido a que el reemplazo se efectúa átomo por átomo y mol por mol, y como el volumen de un mol de dolomita es 12% menor que el de la calcita, el resultado es que hay una reducción en el volumen de la matriz (ya es dolomita) y un

aumento correspondiente en el volumen de los poros de 12% [39, 56]; d) **de fractura**, se debe a la tensión originada por actividades tectónicas como doblamientos, plegamientos, intrusión de domos salinos y creación de fallas (juntas, fisuras, fracturas) que permanecen abiertas después de su formación. Las fracturas no tienen gran influencia en el aumento de la porosidad de la roca; pero si son de gran importancia para el aumento de su permeabilidad. Las porosidades de fractura normalmente son menores del 1% en los carbonatos.

La porosidad total, ϕ_T , es la suma de la porosidad primaria más la porosidad secundaria, y es la misma que la porosidad absoluta, como se indica en la ecuación (1.2).

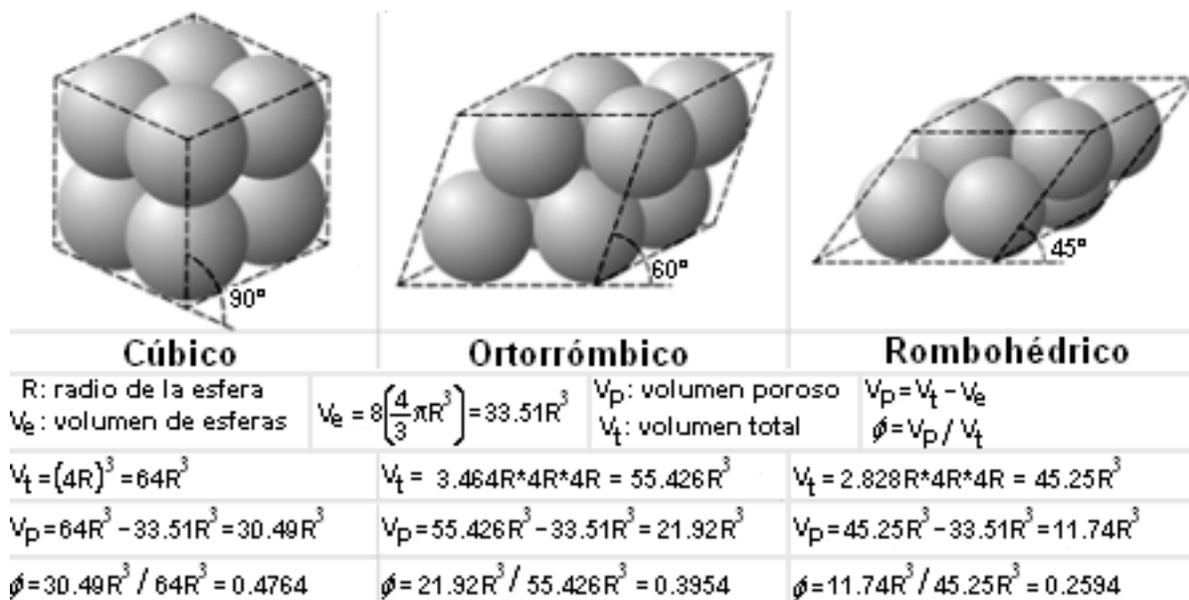


Figura 1.1: Forma esquemática en la cual el empaquetamiento de los granos afecta a la porosidad.

Factores que afectan a la porosidad

Entre los factores que afectan a la porosidad de una roca se encuentran: el acomodo, geometría, distribución y selección de los granos, el grado de cementación o consolidación de la roca, la presión de las capas suprayacentes, y la presencia de partículas finas, como las arcillas. Esto se muestra en la Figura 1.1, en la que al cambiar el arreglo geométrico de cúbico a ortorrómbico, la porosidad disminuye un 8%. El arreglo cúbico, su valor de porosidad (teórica) es el máximo. Por otro lado, la Figura 1.2 muestra la variación de la porosidad con la profundidad en arenas cuarzosas; esto es debido a la presión de las capas suprayacentes.

La porosidad es una de las propiedades físicas más importantes en las rocas almacedoras de hidrocarburos, ya que nos permite determinar la distribución del espacio poroso en

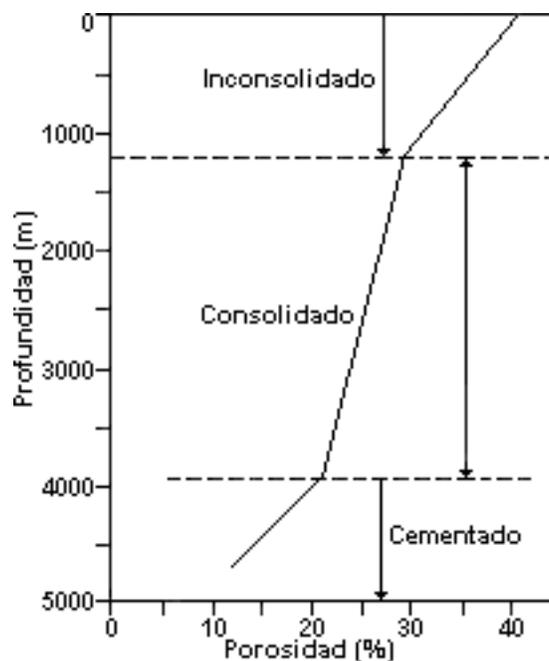


Figura 1.2: Diagrama porosidad – profundidad para arenas cuarzosas.

el yacimiento, así como de los fluidos que lo saturan, volumen de hidrocarburos, estimación de reservas de hidrocarburos, calibración de registros de porosidad, y otros diversos estudios de yacimientos. Se estima a través de mediciones directas con el análisis de núcleos en el laboratorio y en forma indirecta a través de los registros eléctricos. Los yacimientos de rocas sedimentarias clásticas tienen porosidades que van del 5% al 30%, porosidades entre el 25% y 35% se consideran excelentes para los yacimientos de hidrocarburos o acuíferos. Debemos tomar en cuenta que la porosidad varía con el tiempo ya que el medio poroso es compresible.

Medición de la porosidad en el laboratorio

La medición de la porosidad generalmente se realiza en muestras de diámetro pequeño (entre 25 – 40 mm) extraídas de los núcleos. Las principales técnicas de medición en el laboratorio consisten en determinar dos de los tres parámetros básicos de la roca: volumen total de la roca, V_r , volumen poroso, V_p , o el volumen de los granos (sólidos), V_s . Se puede expresar como una fracción (0.4764) o en porcentaje (47.64%). Si se miden V_r y V_p , la ecuación será: $\phi = V_p/V_r$; si se miden V_r y V_s , la porosidad se obtiene con: $\phi = (V_r - V_s)/V_r$, y si medimos V_p y V_s , con la ecuación $\phi = V_p/(V_p + V_s)$ obtendremos la porosidad.

Para muestras de geometría regular el volumen de roca, V_r , se determina directamente

a partir de sus dimensiones; para muestras de forma irregular su volumen se mide a partir de la cantidad de fluidos que desplaza la muestra (Principio de Arquímedes), empleando un método gravimétrico o un método volumétrico. Para determinar el volumen de poros, V_p , los métodos se basan en la extracción o saturación con un fluido en el medio poroso de la muestra; existen el método de inyección de mercurio, método del porosímetro de helio, y método de saturación de Barnes. Para determinar el volumen de sólidos (granos), V_s , existen métodos basados en la Ley de Boyle, método de Melcher – Nuting, método del porosímetro de Stevens, y método de la densidad promedio de los granos.

Por otro lado, para determinar la porosidad absoluta y la porosidad total se puede observar en un microscopio una fotografía ampliada de una sección de una lámina delgada de roca, a la cual se le coloca una retícula cuadrada. Con base en el número total de nodos o cruces de líneas de la retícula, N_t , y el número de nodos que caen en el espacio poroso que indica la fotografía, N_p , la porosidad absoluta se puede obtener con la siguiente expresión: $\phi_a = N_p/N_t$. La porosidad secundaria se determina con la medición de la porosidad total, ϕ_T , en un núcleo grande y de la porosidad de la matriz, ϕ_m , en una muestra pequeña tomada del núcleo grande, aplicando la siguiente ecuación: $\phi_s = \phi_T - \phi_m$.

Medición de la porosidad a partir de registros de pozos

La porosidad puede obtenerse a partir de los registros de Densidad, Neutrón o Sónico, en el caso de que se conozca la litología de la formación. Si no se conoce la litología y si existen mezclas de minerales conocidos, se puede utilizar una combinación de dos o más registros sensibles a la litología y a la porosidad, a fin de definirla mejor y obtener su valor de manera más precisa. En general, la porosidad verdadera de una formación se obtiene con la ecuación: $\phi_{verdadera} = \phi_{aparente} - x$; donde $\phi_{aparente}$ es la que lee el registro, y x representa el término de corrección por efecto de lutitas presentes. Los registros de porosidad leen una porosidad que es demasiado alta.

El registro de Densidad es un registro radiactivo que mide la densidad total de la formación al bombardear rayos gamma a ésta; cuando la densidad aumenta la porosidad disminuye y viceversa, para una litología conocida. El registro Sónico es un registro de propagación de ondas elásticas que mide el tiempo mínimo requerido para que una onda acústica viaje verticalmente a través de un pie de formación adyacente al agujero. Cuando el tiempo de tránsito

de este registro aumenta, la porosidad aumenta y viceversa.

El registro Neutrón responde de manera principal a la presencia de átomos de hidrógeno en la formación, cuando se bombardean neutrones a la misma. Si el espacio poroso de la formación está lleno de fluidos, la respuesta del registro es primordialmente una medición de ϕ expresada por lo general en una escala de unidades de ϕ con base en una matriz de caliza o arenisca. Cuando el ritmo de conteo del registro neutrón incrementa, la concentración de hidrógeno disminuye, y la porosidad también disminuye (y viceversa).

1.2.2 Permeabilidad

Definición 3 *La permeabilidad, K , es una propiedad física de un medio poroso, que indica la facilidad con la que un fluido puede moverse a través de ese medio. La Figura 1.3 permite entender más fácilmente este concepto.*

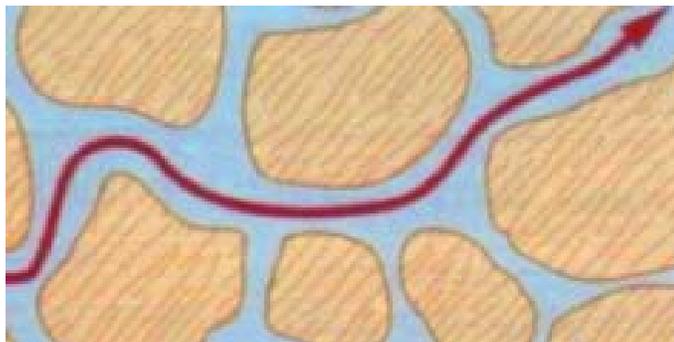


Figura 1.3: Representación esquemática de la permeabilidad de una roca.

La permeabilidad se expresa en darcys^B (D); pero para fines prácticos, en rocas de yacimientos petroleros es más común expresarla en milidarcys (mD). Un mD es igual a $0.001 D$, en la Tabla 1.4 se muestran algunos intervalos generales. Así como en el caso de la porosidad, también se presentan varios tipos de permeabilidad, como se muestra en la Tabla 1.5.

La permeabilidad es una propiedad que nos permite determinar la capacidad de flujo de una zona de interés (intervalo, formación o yacimiento), zonificar un yacimiento tanto vertical como horizontalmente; así como la determinación de otros parámetros petrofísicos. En general, la permeabilidad de un yacimiento es mucho mayor en la dirección paralela que en la dirección

^BUn darcy es el valor de la permeabilidad que tiene un medio poroso cuando un fluido con viscosidad de un centipoise fluye con un gasto de un centímetro cúbico por segundo por una sección transversal de un centímetro cuadrado del medio poroso bajo una caída de presión de una atmósfera por centímetro de longitud [44].

Clasificación	Unidades		Roca no consolidada	Arcilla no consolidada y materia orgánica	Roca consolidada
	K, cm^2	K, mD			
Permeable	0.001	10^{+8}	Grava continua (o redondeada)		Muy fracturada
	0.0001	10^{+7}			
	10^{-5}	10^{+6}	Arena continua o mixta		
	10^{-6}	10^{+5}			
Semi-permeable	10^{-7}	10000	Arena fina, cieno Loess, Loamm	Turba	Petroleras
	10^{-8}	1000		Estrato arcilloso	
	10^{-9}	100			
	10^{-10}	10	Arenisca		
Impermeable	10^{-11}	1		Arcilla expansiva	Sedimentaria, Dolomía
	10^{-12}	0.1			
	10^{-13}	0.01			
	10^{-14}	0.001			Granito
	10^{-15}	0.0001			

$1 D = 10^{-8} cm^2$

Tabla 1.4: Intervalos generales para la clasificación de la permeabilidad.

Permeabilidad	Descripción
Absoluta, K_a ,	Depende exclusivamente de las características físicas de la estructura porosa. <i>Primaria, K_p</i> : Es la que tiene la roca durante el proceso de su formación. <i>Secundaria, K_s</i> : Es la permeabilidad debida a fracturas, cavernas o fisuras. <i>Matriz, K_m</i> : Es la permeabilidad intergranular de la roca. <i>Total, K_T</i> : Es la suma de la K_m más la K_s : $K_T = K_m + K_s$ (1.3)
A un fluido	Ésta, K_f , es aquella que indica la facilidad de flujo de un fluido a través de un de un medio poroso cuando dicho medio está saturado al 100% con tal fluido. Puede haber en un yacimiento permeabilidad al aceite, K_o , permeabilidad al gas, K_g , y permeabilidad al agua, K_w .
Al líquido	Ésta, K_L , es la permeabilidad de un medio poroso, obtenida con el método de Klinkenberg. El valor de la K_L es prácticamente igual al valor de la K_a .
Efectiva a un fluido	Ésta, K_{ef} , es la facilidad con la que un fluido se mueve a través de un medio poroso, cuando el medio no está saturado al 100% con ese fluido. Puede haber permeabilidad efectiva al aceite, al gas o al agua (K_{eo} , K_{eg} , K_{ew} , respectivamente). Además: $0 \leq K_{eo}, K_{eg}, K_{ew} \leq K$
Relativa a un fluido	Ésta, K_{rf} , es la relación de la permeabilidad efectiva a tal fluido entre la permeabilidad absoluta o la permeabilidad al líquido del medio poroso. Puede existir permeabilidad relativa al aceite, al gas, o al agua (K_{ro} , K_{rg} , o K_{rw} , respectivamente). La permeabilidad relativa depende de la geometría del espacio poroso, mojabilidad, distribución de fluidos, saturaciones e historia de saturación. $K_{rf} = k_{ef}/k_a \tag{1.4}$

Tabla 1.5: Tipos de permeabilidad.

perpendicular a las capas, ya que diferentes capas pueden variar en alto grado su permeabilidad; $K_H > K_V$.

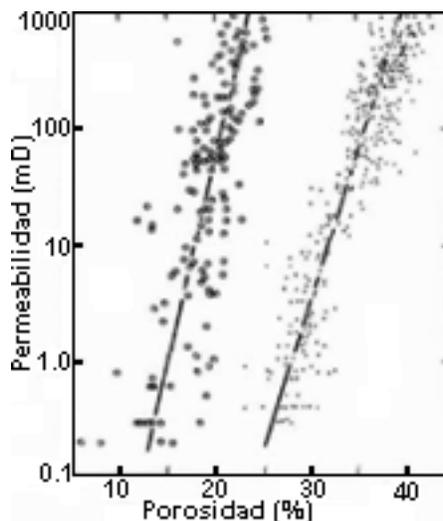


Figura 1.4: Relación porosidad – permeabilidad en arenas.

Las propiedades que influyen sobre la porosidad, lo hacen de la misma manera sobre la permeabilidad; la única excepción a esta regla es la granulometría ya que mientras que la porosidad se incrementa hacia los tamaños de grano más finos, la permeabilidad disminuye. El motivo de esta diferencia es que las rocas de grano fino no tienen elevada porosidad potencial, debido a que el tamaño de la garganta de poro es muy pequeño; además de que el poro suele estar ocupado por agua fuertemente adsorbida a la superficie de los granos lo que dificulta aún más el paso de los fluidos. La Figura 1.4 muestra la relación porosidad – permeabilidad en arenas. Como puede observarse, en este tipo de rocas la porosidad y la permeabilidad muestran una muy estrecha relación directa.

1.2.3 Saturación de fluido

Definición 4 La saturación de un fluido, S_f , es la cantidad de ese fluido que se encuentra en los poros de una roca. Se expresa en fracción o en porcentaje del volumen de fluido con respecto al volumen total de poros, como lo indica la ecuación (1.5).

S_f : saturación de fluido (aceite, gas o agua), frac ó %,

V_f : volumen de fluido a condiciones del medio poroso,

V_p : volumen de poros (proveniente de la ϕ_e).

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (1.5)$$

En un yacimiento los poros nunca están vacíos, por las condiciones de formación del mismo; de este modo, se puede tener aceite, gas y agua; aceite y agua; o gas y agua. La suma de las saturaciones de todos los fluidos en el medio poroso debe ser igual a 1 o al 100%, dependiendo de las unidades que se manejen.

$$S_h + S_w = \Sigma S = 1 \quad (1.6)$$

S_h : saturación de hidrocarburos: aceite y/o gas,

S_w : saturación de agua,

ΣS : suma de todas las saturaciones existentes en el medio poroso.

El agua siempre está presente (salvo raras excepciones) en los yacimientos, presenta variaciones desde $S_w = 100\%$ en el acuífero asociado que está por debajo del intervalo de transición; en la zona de transición agua – aceite varía desde una saturación de agua del 100% hasta un mayor contenido de aceite, y se reduce gradualmente hasta la saturación de agua irreductible, S_{wi} , en la zona de aceite limpio. El contacto agua – aceite (o agua – hidrocarburos) se encuentra en la zona de transición y, por lo mismo, no siempre es claro.

Una formación con S_{wi} producirá hidrocarburos sin presencia de agua; dentro de la zona de transición agua – aceite, se producirá un poco de agua junto con el aceite; mientras que debajo del intervalo de transición la S_w será del 100% (acuífero) y solamente se producirá agua. En una formación que contiene hidrocarburos y agua, S_w es la fracción del volumen poroso que ocupa el agua de formación, y como la suma de saturaciones debe ser igual a 1, entonces de la ecuación (1.6) podemos expresar la saturación de hidrocarburos como:

$$S_h = 1 - S_w \quad (1.7)$$

Saturación de agua irreductible La saturación de agua congénita irreductible, S_{wi} , es el valor mínimo de saturación del agua, la cual no puede ser desplazada ni reducida por el aceite y que depende en gran parte de las características físicas de la roca, principalmente de la mojabilidad y de la capilaridad; por lo mismo, siempre estará presente en el yacimiento. Se le llama saturación de agua irreductible cuando el medio poroso está mojado por agua, y saturación de agua residual, cuando el fluido mojante es el aceite.

Saturación de aceite residual De igual manera, existe una cantidad de hidrocarburos que no puede ser recuperada y producida por los métodos de desplazamiento más comunes,

quedando atrapada en el medio poroso; a esta saturación se le conoce como saturación de hidrocarburos residuales, o en el caso del aceite: saturación de aceite residual, S_{or} .

La saturación de fluidos en un yacimiento nos permite determinar parámetros de suma importancia, tales como los volúmenes de los fluidos y su distribución en el yacimiento, las profundidades de los contactos agua – aceite (o hidrocarburos) y gas – aceite; entre otros parámetros de caracterización [44].

1.2.4 Tortuosidad

Definición 5 *La tortuosidad, τ , es la relación de la longitud media de las líneas de flujo que existen en la estructura porosa, definidas por los poros o espacios interconectados, entre la longitud del medio poroso. Ésta la comprendemos mejor con la ecuación (1.8) y la Figura 1.5.*

τ : tortuosidad,

L_a : longitud media de las líneas de flujo

$$\tau = \frac{L_a}{L} \quad (1.8)$$

L : longitud total del medio poroso.

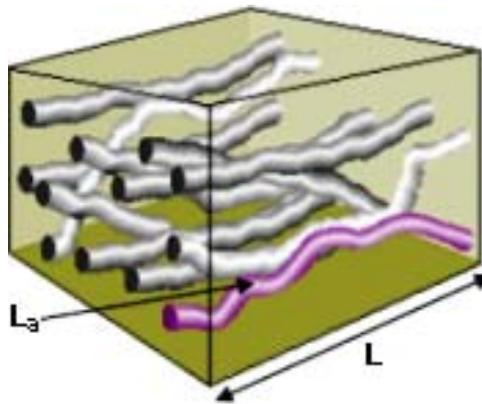


Figura 1.5: Representación esquemática de las líneas de flujo de una roca.

Entre más tortuosidad tenga una roca la permeabilidad de la misma disminuye. Las aplicaciones principales de la tortuosidad son la determinación de las características del medio poroso, en especial de la estructura porosa, como su geometría.

1.3 Propiedades eléctricas

1.3.1 Conductividad y resistividad

En general, el flujo de electricidad a través de un conductor es debido a un transporte de electrones. Según la forma de llevarse a cabo este transporte, los conductores eléctricos pueden ser de dos tipos: conductores metálicos o electrónicos y conductores iónicos o electrolíticos. A este segundo tipo pertenecen las disoluciones acuosas. En ellas la conducción de electricidad al aplicar un campo eléctrico se debe al movimiento de los iones en disolución.

Definición 6 *La conductividad eléctrica es un fenómeno de transporte en el cual una carga eléctrica (en forma de electrones o iones) se mueve a través de un sistema debido a que experimenta una fuerza eléctrica proporcionada por un campo eléctrico en el conductor (sistema) que transporta la corriente. De esta manera, podemos expresar a la conductividad eléctrica como lo indica la ecuación: $C = i/E$, donde E es la magnitud del campo eléctrico. Cuanto mayor es la densidad de corriente, i , que fluye, para un campo eléctrico dado, la conductividad, C , es mayor.*

El inverso de la conductividad es la resistividad, denotada como $1/C$ ó R .

Definición 7 *La resistividad eléctrica, R , de un conductor es la resistencia que opone un volumen unitario del conductor al paso de la corriente eléctrica. Se expresa conforme a la ecuación (1.9) .*

R : resistividad eléctrica del conductor, *ohms - m*,

r : resistencia eléctrica del conductor, *ohms*,

A : área de la sección transversal del conductor, m^2 ,

L : longitud del conductor, m .

$$R = r \frac{A}{L} \quad (1.9)$$

En el yacimiento podemos tener resistividad eléctrica de la roca seca, la cual es infinitamente alta, y de la salmuera (agua con sales como el cloruro de sodio), el aceite y el gas no son considerados ya que son compuestos que no conducen la electricidad. Existen, en el yacimiento, por lo tanto los siguientes tipos de resistividad:

En análisis de núcleos:

- Resistividad de la roca solamente cuando el núcleo está 100% saturado con agua, R_o .
- Resistividad de la roca cuando la saturación de agua en el núcleo es menor al 100%, R_t .
- Resistividad del agua, R_w .

En registros geofísicos de pozos:

- Resistividad verdadera de la formación, R_t ; la cual es la resistividad que tiene la roca.
- Resistividad aparente de la formación, R_a , que se obtiene de los registros geofísicos de pozos, y a la cual se le deben aplicar factores de corrección para llegar a la R_t .

En una formación limpia la electricidad puede pasar a través de la formación solamente debido al agua conductiva que contenga dicha formación atravesando las diferentes zonas perpendiculares al pozo, presentando diferentes resistividades al paso de la corriente eléctrica en cada una de ellas [30]. La Figura 1.6 muestra el esquema de resistividades en una formación invadida de interés de resistividad verdadera R_t .

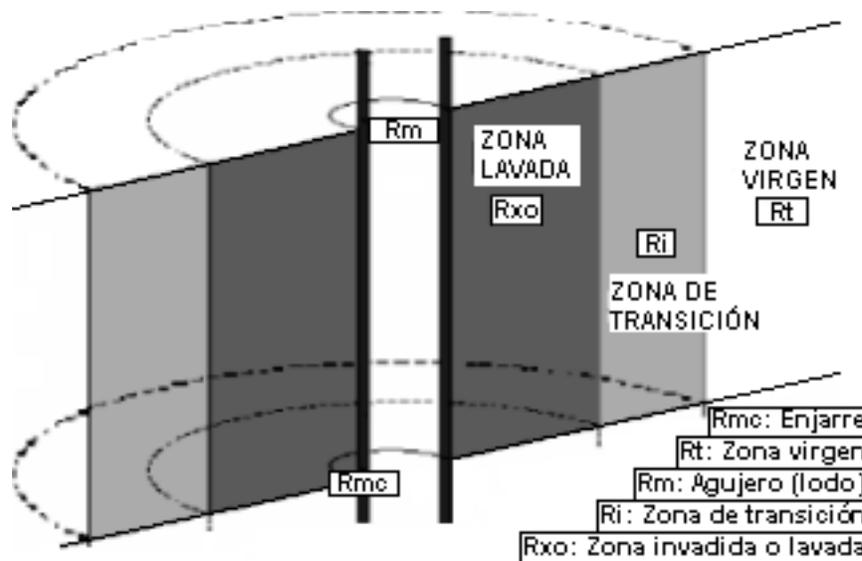


Figura 1.6: Esquema de resistividades en las zonas adyacentes a un pozo en una formación invadida.

En los registros eléctricos una alta resistividad indica que existe un fluido que no conduce la electricidad, como es el caso del aceite, o que existe una roca de baja porosidad; entonces un yacimiento con alta R indica que en éste si podemos hallar hidrocarburos, mientras que en uno de baja resistividad (alta conductividad) no hay [30].

En una formación que contiene agua e hidrocarburos, la resistividad es una función de R_w , S_w y del factor de formación^C, F . Conocer la resistividad es muy importante, ya que con ella podemos determinar:

- El grado de saturación de agua, y por lo tanto el grado de saturación de hidrocarburos de un intervalo, de un estrato o de todo el yacimiento;

^CDefinición del factor de formación, F , en la sección 1.3.3: Relación entre las propiedades eléctricas de una roca con otras de sus propiedades físicas.

- La profundidad del contacto agua – hidrocarburos;
- Apoyar la interpretación de registros geofísicos de pozos para obtener la saturación de agua y de hidrocarburos.

En un yacimiento, la matriz de la roca no tiene conductividad (ya que al estar seca no conduce la corriente eléctrica), tampoco los hidrocarburos. En ocasiones la roca tiene materiales que ayudan al paso de la corriente eléctrica como son las arcillas cuando están en contacto con el agua. Por otro lado, el agua en el yacimiento sí es muy conductora de la corriente eléctrica, debido a que en el yacimiento está presente en forma de salmuera; es decir, tiene sales en solución que la convierten en un conductor de tipo electrolítico; si fuera agua pura, conduciría muy pobremente a la corriente.

Por lo tanto, la conducción eléctrica en las rocas de yacimientos sin contenido significativo de arcilla (formaciones limpias) resulta de la presencia del agua salada. Esto quiere decir que en medio poroso y permeable, a mayor cantidad de fluido conductor se va a tener una mayor conductividad y una menor resistividad. Para una formación arcillosa, la resistividad depende de:

- Porosidad y permeabilidad de la roca,
- Resistividad del agua de formación,
- La cantidad de agua presente (saturación de agua),
- La geometría estructural de los poros (tortuosidad),
- Mineralogía de la formación,
- Contenido de arcilla,
- Conductividad de la arcilla.

Obtención en laboratorio de la resistividad eléctrica en muestras de roca

Para determinar el valor de la resistividad a una muestra de roca, de geometría definida con área de sección transversal a un flujo constante (A), se le satura con salmuera, se le pasa la corriente eléctrica y se mide la resistencia (r) que existe en una distancia establecida (L).

Para medir la resistencia se emplea un reóstato llamado resistivímetro, el cual mide la resistencia eléctrica de una roca con geometría regular, por ejemplo un cilindro o un paralelepípedo, saturado con un fluido conductor, que es la salmuera. El aparato, que está basado en la ley de Ohm, sirve para pasar corriente eléctrica, de manera directa o alterna, a través

de la muestra para así poder determinar su resistencia con la ecuación: $r = V_{ab}/i$; donde r es la resistencia eléctrica del conductor medida en *ohms*, V_{ab} es la caída de potencial entre dos puntos del conductor medida en volts, e i es la intensidad de corriente que pasa por el conductor, medida en Ampères. Posteriormente se aplica la ecuación (1.9), para obtener la resistividad.

1.3.2 Factores que afectan a la resistividad eléctrica de la roca y del agua salada en el yacimiento

Resistividad del agua salada, R_w

- **Salinidad.** Cuando la salinidad aumenta, la R_w disminuye. Entre más sales disueltas tenga el agua, la R_w va a disminuir porque los iones disociados hacen al agua más conductora de la electricidad. Sin embargo, a salinidades mayores el exceso de sal provoca un incremento en la viscosidad y de ahí un aumento en la R_w .
- **Temperatura.** Cuando la temperatura aumenta, la R_w disminuye. Al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética del $NaCl$ de la salmuera, con lo que la viscosidad disminuye; esto ocasiona que los electrones pasen más fácilmente por la salmuera, con lo que la R_w disminuye.
- **Presión.** Cuando la presión aumenta, la R_w aumenta. Al aumentar la presión aumenta la viscosidad, lo que ocasiona que el flujo de electrones tenga dificultad para pasar por el agua salada.

Resistividad de la roca con $S_w = 100\%$, R_o , sin contenido significativo de arcillas

- **Salinidad.** Cuando la salinidad aumenta, la R_o disminuye.
- **Temperatura.** Cuando la temperatura aumenta, la R_o disminuye.
- **Presión.** Cuando la presión aumenta, la R_o aumenta.
- **Porosidad.** Cuando la porosidad aumenta, la R_o disminuye porque hay más agua.
- **Permeabilidad absoluta.** Cuando la K_a aumenta, la R_o disminuye.
- **Tortuosidad.** Cuando la tortuosidad aumenta, la R_o aumenta.
- **Magnitud y geometría del espacio poroso.** La resistividad de un conductor depende de la longitud y área de sección transversal para un mismo material, como se observa en la ecuación de la resistividad (1.9).

Resistividad de la roca con $S_w < 100\%$, R_t , para porosidad constante sin contenido significativo de arcillas

- Salinidad. Cuando la salinidad aumenta, la R_t disminuye.
- Temperatura. Cuando la temperatura aumenta, la R_t disminuye.
- Presión. Cuando la presión aumenta, la R_t aumenta.
- Permeabilidad absoluta. Cuando la K_a aumenta, la R_t disminuye.
- Tortuosidad. Cuando la tortuosidad aumenta, la R_t aumenta.
- Saturación de agua. Cuando la S_w aumenta, la R_t disminuye. Al aumentar la cantidad de agua la corriente eléctrica fluirá más fácilmente, y como hay un menor contenido de hidrocarburos, entonces la R_t disminuirá^D. A mayor saturación de agua, cuando la mayoría del espacio poroso está ocupado por fluidos conductores, la R_t disminuirá enormemente [5].
- Mojabilidad^E. Para una cierta saturación de agua, porosidad y permeabilidad, la R_t en un medio mojado por aceite es mayor que en un medio mojado por agua. En el caso del medio poroso mojado por aceite éste ocupa sus paredes, mientras que el agua está en la parte central de los poros^F; como la roca y los hidrocarburos no conducen la electricidad, entonces la R_t será mayor.

1.3.3 Relación entre las propiedades eléctricas de una roca con otras de sus propiedades físicas

Se considera un cubo de agua, de resistividad R_w , de 1 m de lado y dos cubos de roca porosa, exactamente iguales en la geometría porosa, también de 1 m por lado, uno de ellos 100% saturado con agua de resistividad R_w y el otro con $S_w < 100\%$, también con resistividad R_w . Esto lo podemos observar en las Figura 1.7 y Figura 1.8.

Observando la Figura 1.8, si se pasa corriente eléctrica en los 3 cubos:

Para el cubo de agua la resistencia será: $r = \frac{R_w \cdot L}{A}$.

^DSi la saturación de hidrocarburos incrementa, la R_t incrementa; sin embargo, en un medio poroso verdadero este incremento no es directamente proporcional al contenido de hidrocarburos. Por otro lado, la R_t será más grande que la R_o debido a que los hidrocarburos son no – conductivos.

^ELa mojabilidad es la capacidad que posee un fluido para adherirse y esparcirse sobre un sólido, en presencia de otros fluidos. Es función del tipo de fluido y de la superficie sólida.

^FDe esta manera la corriente eléctrica pasa más fácilmente, con lo que la resistividad del agua será menor en el medio mojado por aceite.

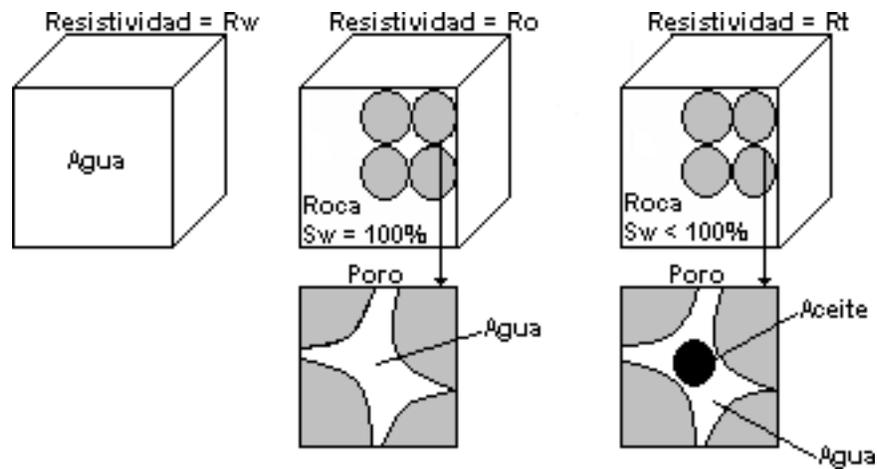


Figura 1.7: Resistividades del agua y de la roca. Resistividad del agua en los tres casos, R_w .

Para el cubo de roca con $S_w = 100\%$, si los sólidos no son conductores de la corriente eléctrica, ésta pasará solamente por un área de sección transversal A_a y recorrerá una longitud L_a , la cual es la longitud promedio que un ión debe recorrer pasando a través de los canales de los poros. La resistencia de este espacio poroso 100% saturado con agua será: $r_1 = \frac{R_w \cdot L_a}{A_a}$.

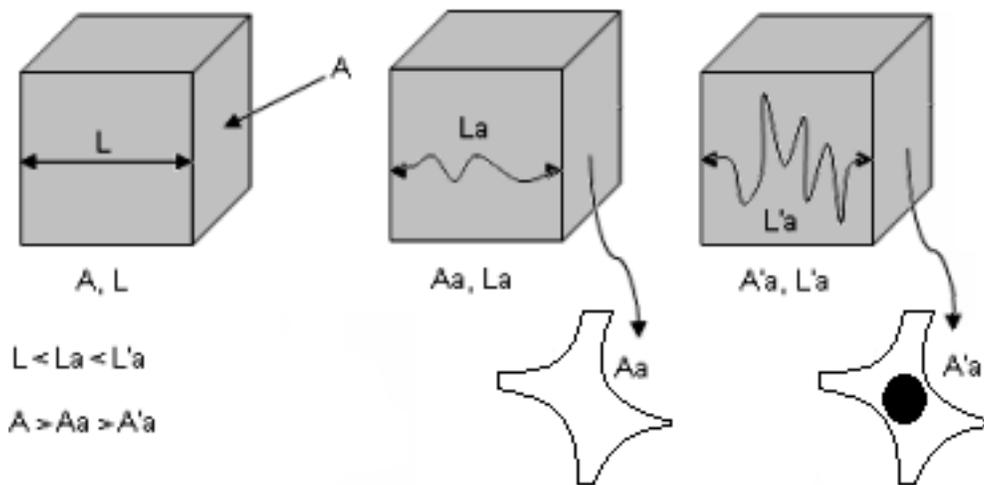


Figura 1.8: Trayectoria de flujo de corriente en los tres casos de resistividad.

Por definición, R_o es la resistividad de una roca cuando $S_w = 100\%$, por lo tanto:

$$R_o = \frac{r_1 \cdot A}{L}$$

$$R_o = \frac{R_w \cdot L_a \cdot A}{L \cdot A_a} \tag{1.10}$$

Factor de formación

De manera experimental, se ha establecido que la resistividad de una formación pura con contenido de agua (sin hidrocarburos ni arcillas), es proporcional a la resistividad del agua con la cual está completamente saturada, siendo la constante de proporcionalidad el factor de formación [39].

Definición 8 Archie introdujo el concepto de “factor de resistividad de la formación” por medio del cual relaciona la resistividad de una arena saturada 100% de agua (R_o), con la resistividad del agua saturante (R_w); como se indica en la ecuación (1.11).

$$F = \frac{R_o}{R_w} \quad (1.11)$$

sustituyendo (1.10) en (1.11):

$$F = \frac{R_w \cdot L_a \cdot A}{R_w \cdot L \cdot A_a}$$

simplificando:

$$F = \frac{(L_a/L)}{(A_a/A)} = \frac{\tau}{(A_a/A)}$$

donde τ es la tortuosidad. Para algunos casos, $A_a/A = \phi$. El valor de F depende principalmente de la porosidad de la roca, de la tortuosidad y de la permeabilidad.

Para el cubo de roca con $Sw < 100\%$; es decir, cuando tiene tanto agua como hidrocarburos, la resistencia será:

$$r_2 = \frac{R_w \cdot L'_a}{A'_a} \quad (1.12)$$

La resistividad de una roca parcialmente saturada con agua se define como:

$$R_t = \frac{r_2 \cdot A}{L} \quad (1.13)$$

sustituyendo (1.12) en (1.13):

$$R_t = \frac{R_w \cdot L'_a \cdot A}{L \cdot A'_a} \quad (1.14)$$

Índice de resistividad

Definición 9 El índice de resistividad de la formación, I , se define como la relación entre la resistividad de la roca saturada con agua e hidrocarburos y la resistividad de la roca totalmente saturada con agua. Esto se expresa en la ecuación (1.15).

$$I = \frac{R_t}{R_o} \quad (1.15)$$

Por lo tanto:

$$I = \frac{A_a/A'_a}{L_a/L'_a} \quad (1.16)$$

La ecuación (1.16) también puede expresarse como:

$$I = \frac{L'_a \cdot A_a}{L_a \cdot A'_a} = \frac{L'_a}{L_a} \cdot \frac{1}{(A'_a/A_a)}$$

pero como:

$$\frac{A'_a}{A_a} = S_w$$

queda, finalmente:

$$I = \frac{L'_a}{L_a \cdot S_w}$$

Tanto el factor de formación como el índice de resistividad son funciones de la longitud de la trayectoria efectiva (tortuosidad) y del área de sección transversal efectiva. Cabe señalar que la presencia de hidrocarburos está indicada por el valor del índice de resistividad y no por el valor absoluto de R_t [5]. Con base en las mediciones de laboratorio de F y ϕ sobre muestras de núcleos, Archie estableció las siguientes relaciones empíricas:

$$F = \frac{1}{\phi^2} \quad (1.17) \quad I = \frac{1}{S_w^2} \quad (1.18)$$

De manera general, Archie estableció las siguientes relaciones:

$$F = \frac{a}{\phi^m} \quad (1.19) \quad F = \frac{1}{S_w^n} \quad (1.20)$$

- **a**: factor geométrico relacionado con la geometría del espacio poroso y la litología. Varía de 0.35 a 4.78 en arenas.
- **m**: exponente de cementación el cual varía principalmente con el grado de consolidación de la roca, también depende de la litología o estructura porosa. Varía de 1.14 a 2.52 en arenas, y puede llegar a 2.9 o mayor en formaciones carbonatadas.
- **n**: exponente de saturación que depende del tipo de roca principalmente de la interconexión del espacio poroso. Para arenas limpias y consolidadas, el valor de n parece estar cercano a 2.0; en la literatura se ha reportado que los valores de n varían en un rango de 1 a 2.5; pero se demostró que n asume valores más altos en formaciones mojadas por aceite.

La conductividad en función del factor de formación, a partir de las ecuaciones (1.11) y (1.17), se expresa con la ecuación (1.21):

$$C_o = \frac{C_w}{F} \approx \phi^2 \cdot C_w \quad (1.21)$$

1.4 Las arcillas en los yacimientos de petróleo

1.4.1 Lutitas y arcillas

Definición 10 La *lutita* es una roca sedimentaria compuesta por una combinación de minerales y sedimentos que se depositaron en ambientes de baja energía. Los sedimentos constan de partículas finas, la mayoría arcillas y sílice (cuarzo), con pequeñas cantidades de carbonatos y otros minerales no arcillosos. Los sólidos de una lutita típica pueden consistir en alrededor del 50% de arcilla, 25% de sílice, 10% de feldespato, 10% de carbonatos, 3% de óxido de hierro, 1% de material orgánico y 1% de otros minerales; también puede contener del 2% al 40% de agua por volumen [2].

Las lutitas son bastante finas, tienen alta radiactividad, son impermeables y ofrecen alta resistencia a la migración de fluidos. Su tamaño de grano varía de de 0.0020 mm a 0.00006 mm de diámetro^G, es decir, tamaño de clase arcilla, inferiores a 4 μ . A pesar de este tamaño, las partículas arcillosas tienen una gran superficie y son capaces de acumular grandes fracciones de agua en ellas.

Definición 11 Las *arcillas* son partículas sedimentarias de grano muy fino, compuestas principalmente de silicatos de aluminio hidratados, cuya fórmula general es $X(Al_2O_3) \cdot Y(SiO_2) \cdot Z(OH)$; además contienen cantidades pequeñas de otros elementos como magnesio, potasio, sodio, hierro y titanio (en orden decreciente de prevalencia). Su composición es muy variada ya que está condicionada al ambiente, temperatura, humedad y acidez. El hidrógeno presente es parte de la estructura de cristalización para la formación de la arcilla y no contribuye a la conductividad de la formación.

Los minerales de arcilla tienen estructura en forma de plaquetas o láminas de tetraedros de silicio (SiO_4) u octaedros de aluminio (Al_2O_6), de espesor muy delgado^H de 0.5 a 1 nm, no obstante llegan a tener una extensión de 1000 nm a lo largo y ancho. Estas plaquetas están acomodadas en forma de capas, una sobre otra como si fueran las tejas de un tejado, con separaciones de 2 a 10 nm. Las estructuras básicas de los minerales de arcilla se muestran en la Figura 1.9.

^GDe 9 a 14 unidades phi (Φ), respectivamente, según la escala de Wentworth para el análisis granulométrico: $\Phi = -\log_2 d$, donde d es el diámetro en mm.

^H1 nm = 0.1 Å

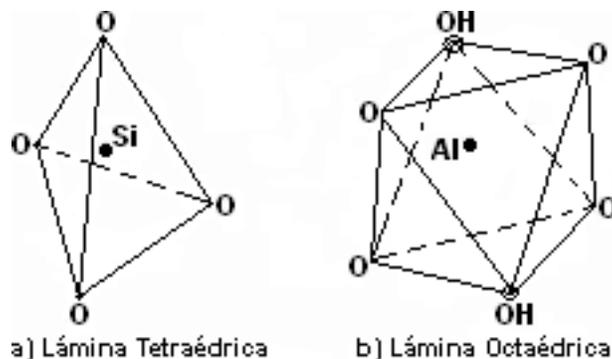


Figura 1.9: Estructuras fundamentales de las arcillas.

- Tetraedro de silicio (SiO_4 , silicatos). Es una lámina de átomos de silicio (Si) y oxígeno (O) en un arreglo tetraédrico;
- Octaedro de aluminio (Al_2O_6 , aluminatos). Es una lámina de átomos de aluminio (Al), oxígeno (O) e hidróxido (OH) en un arreglo octaédrico.

Estas estructuras se repiten indefinidamente para formar láminas, capas unitarias, cristales y finalmente minerales de arcilla, los cuales permiten el almacenamiento de agua en su espacio interlaminar. La porosidad interna de las láminas de arcilla y su carga electrostática asociada son adecuadas para la absorción de especies tales como los cationes de potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}) y amonio (NH_4^+), entre otros [15].

Los principales minerales arcillosos, de acuerdo con las rocas sedimentarias, son: montmorillonita (esmeclita), illita, clorita y caolinita¹. En la Figura 1.10 se muestra la construcción de estos minerales y en la Tabla 1.6 se presentan sus propiedades más importantes para la caracterización de formaciones. En la Tabla 1.7 se presenta la clasificación general de las lutitas, con composición variable de los distintos tipos de minerales de arcilla para cada clase de lutita.

1.4.2 Características y propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Entre las características principales de las arcillas podemos mencionar:

- Presentan una carga neta negativa (deficiencia local de carga), ésto es debido a que las superficies de sus láminas presentan actividad química y eléctrica. Debido a ésto, las arcillas son capaces de variar su composición química interna;

¹Ver referencias [2] y [5].

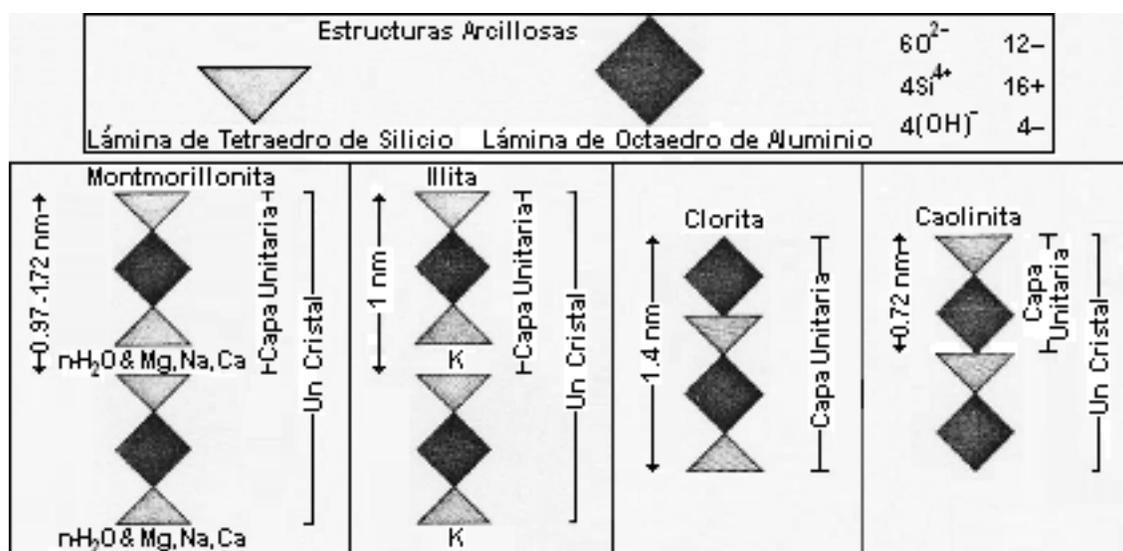


Figura 1.10: Construcción de los cuatro principales grupos de arcillas.

Tipo de arcilla	CEC meq/g	ϕ_{CNL}	ρ_{prom} g/cm ³	Elementos menores	Componentes del registro espectral		
					K %	U ppm	Th ppm
Montmorillonita	0.8 – 1.5	0.24	2.45	Ca, Mg, Fe	0.16	2 – 5	14 – 24
Illita	0.1 – 0.4	0.24	2.65	K, Mg, Fe, Ti	4.5	1.5	2
Clorita	0 – 0.1	0.51	2.80	Mg, Fe	–	–	–
Caolinita	0.03 – 0.06	0.36	2.65	–	0.42	1.5 – 3	6 – 19

Tabla 1.6: Características de los principales grupos de arcillas.

Clase	Textura	CEC	Contenido de agua	% _{peso} agua	Contenido de arcilla	% _{peso} arcilla	Densidad
A	suave	20 – 40	libre y ligada	25 – 70	montmorillonita e illita	20 – 30	1.2 – 1.5
B	firme	10 – 20	ligada	15 – 25	illita y láminas mezcladas de montmorillonita – illita	20 – 30	1.5 – 2.2
C	dura	3 – 10	ligada	5 – 15	trazas de montmorillonita – illita	20 – 30	2.2 – 2.5
D	quebradiza	0 – 3	ligada	2 – 5	illita, caolinita y clorita	5 – 30	2.5 – 2.7
E	firme dura	10 – 20	ligada	2 – 10	mezcla de láminas de montmorillonita – illita	20 – 30	2.3 – 2.7

Tabla 1.7: Clasificación general de las lutitas con composición variable de minerales de arcilla.

- Pueden adsorber moléculas en el interior de su espacio interlaminar; dependiendo de éstas, las arcillas también pueden adsorber y retener en el interior de su estructura una cierta cantidad de moléculas de agua; reduciendo con ello la permeabilidad al aceite en una arenisca;
- Se comportan como una malla molecular, ya que el mineral acepta o rechaza la penetración de las moléculas en su estructura interna en función del tamaño de las mismas;
- Tienen la capacidad de intercambiar iones, en particular cationes con los fluidos presentes en el espacio poroso;
- Los cambios físicos de su estructura, como el hinchamiento, son reversibles.

Entre las propiedades fisicoquímicas de las arcillas, podemos mencionar las siguientes:

Área superficial Llamada también superficie activa, superficie expuesta o superficie específica, es la superficie del grano que está en contacto con los fluidos por unidad de volumen de roca. En el caso de las arcillas, la superficie que está en contacto con los fluidos es el área de la superficie de cada una de las plaquetas o láminas que constituyen a la arcilla; por lo tanto, las áreas superficiales de los granos en las arcillas son más grandes en magnitud que las de las arenas, aunque sus diámetros de poro son mucho más pequeños.

Capacidad de absorción Es un proceso físico que indica la facilidad con la cual las arcillas pueden retener agua u otras moléculas en su espacio interlaminar o en sus canales estructurales; un ejemplo de absorción es la retención por capilaridad.

Capacidad de adsorción Es un proceso químico que se presenta cuando interaccionan la arcilla (adsorbente) y el compuesto, en forma líquida o gaseosa, adsorbido (llamado adsorbato); esto ocasiona que parte del compuesto se una a la superficie arcillosa, formando una o más capas de moléculas asociadas al adsorbente. Las unidades de la capacidad de adsorción se expresan en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, del fluido que se trate.

Capacidad de intercambio catiónico Esta propiedad^J indica la facilidad de intercambiar los cationes que existen en la superficie arcillosa, en su espacio interlaminar o en sus canales estructurales por otros cationes existentes en la solución acuosa donde se encuentren las arcillas.

Densidad Se refiere a la densidad promedio de la arcilla seca.

^JLa definición formal de esta propiedad se presenta en el Capítulo 2.

Hidratación Esta propiedad, característica de la montmorillonita (esmeclita), se refiere a la adsorción de moléculas de agua en su superficie arcillosa. Es independiente del tipo de catión de cambio presente, aunque el grado de hidratación sí está relacionado con la naturaleza del catión interlamina y con la carga de la lámina.

Hinchamiento Esta propiedad característica de la montmorillonita es consecuencia de la adsorción de agua en el espacio interlamina; depende del balance electrostático entre el catión y la lámina, y la energía e hidratación del catión. Entre más capas de agua se intercalen, la separación entre las láminas arcillosas aumenta, al igual que las fuerzas de repulsión electrostática lámina – lámina, lo que da lugar a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. El catión interlamina que contribuye a que las montmorillonitas tengan una gran capacidad de hinchamiento es el sodio; mientras que con el calcio o el magnesio, el hinchamiento de la arcilla será mucho menor. La propiedad de hinchamiento es una función de la afinidad de la arcilla por el agua. Cuando se hinchan, las arcillas se separan de la superficie porosa [26].

Plasticidad Es la propiedad de las arcillas de ser “envueltas” por el agua en sus partículas laminares, lo que produce un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras, cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

Tixotropía Es un fenómeno que consiste en la pérdida de la resistencia de un coloide, al amasarlo, y en su posterior recuperación con el tiempo. Esta propiedad hace que las arcillas, originalmente sólidas, pierdan su cohesión y se conviertan en un líquido.

1.4.3 Orígenes de las arcillas y sus modelos de distribución en el yacimiento

Las arcillas pueden ser de origen autógeno o detrítico.

Origen autógeno

La arcilla autógena se desarrolla en el lugar después de la depositación de la arena, como resultado de interacciones químicas entre el fluido del poro y los constituyentes menores de la arena, como los feldespatos. Se le llama también de origen in – situ, y por esta razón las arcillas de este tipo de origen tienden a ser más puras y cristalinas. Su composición puede

variar radicalmente de las arcillas de tipo detrítico en las vecindades de las capas de lutita. Los minerales de arcilla autógenos no se pueden volver a disolver fácilmente una vez depositados con los fluidos de los poros, por lo que afectan especialmente a los yacimientos de areniscas. Se caracteriza por ser de varios tipos, según la forma en que se genera en el poro: partículas discretas, partículas de revestimiento y/o partículas de tapón, como se observa en la Figura 1.11.

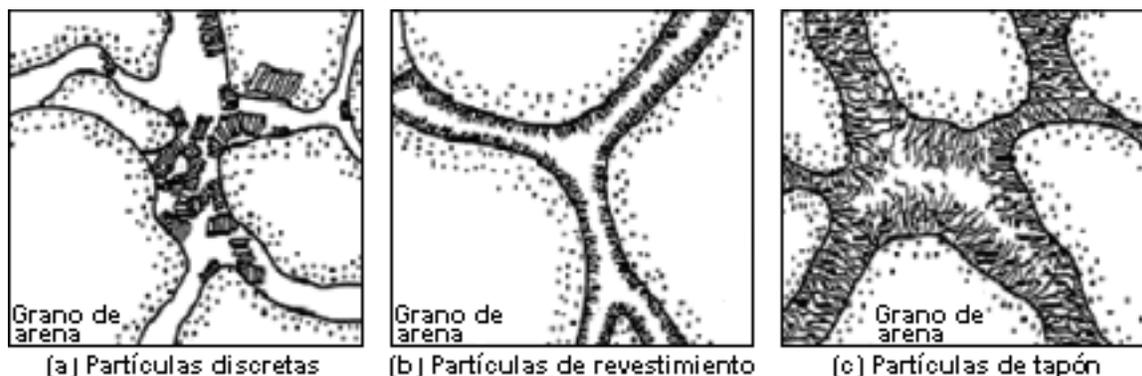


Figura 1.11: Forma en que las arcillas autógenas se generan en el poro.

- **Partículas discretas.** Éstas presentan una estructura de plaquetas aisladas creciendo aleatoriamente dentro del poro, ocasionando una pequeña disminución de la porosidad efectiva y de la permeabilidad. Por lo general la caolinita es partícula discreta. Los cristales de caolinita presentan esta morfología en el espacio poroso.
- **Partículas de revestimiento.** Estas partículas cubren los granos y forman microporos que entrapan una gran parte del agua del poro, reducen la porosidad efectiva y tienen un efecto pequeño en la permeabilidad. Se unen a las paredes del poro, a menudo forman una capa de mineral de arcilla bastante continua y delgada. Los minerales de arcilla que forran los poros tienen una alta capacidad de intercambio catiónico y por lo tanto una alta conductividad. La illita, clorita y montmorillonita tienen esta morfología en el espacio poroso, siendo la clorita la más común.
- **Partículas de tapón.** En esta morfología, las arcillas sirven de puente entre los poros, ya que forman filamentos que se extienden a través de los poros. Estas partículas producen microporosidad o cierran totalmente el poro, por lo que disminuyen de manera significativa la porosidad efectiva y también disminuyen drásticamente la permeabilidad al crear trayectorias tortuosas de flujo de fluido. Representa el más alto contenido de arcilla y la reducción más grande de la porosidad. También se incluyen la illita, clorita y montmorillonita en esta morfología, siendo la illita la más común.

Origen detrítico

La arcilla de origen detrítico se debe al intemperismo de la roca, su composición es muy variada, depende del ambiente y de las condiciones de temperatura, humedad y acidez. Se le conoce también como arcilla de transporte, ya que se obtiene de diversos tipos de rocas y arenas, conteniendo dos o más minerales de arcilla. Se forma externamente al trabajo de formación de la arena. También se le llama arcilla laminadas o lutita [5].

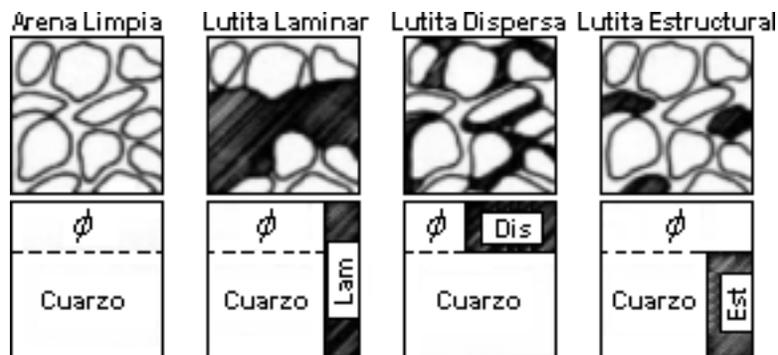


Figura 1.12: Forma esquemática en la cual se puede distribuir la lutita en los sedimentos.

En los yacimientos de arenas arcillosas, la arcilla o lutita puede estar depositada en la arena de tres formas: laminar, dispersa y estructural, como se puede observar en la Figura 1.12.

Modelo de distribución laminar

En este modelo la lutita se presenta intercalada (alternada) con arena limpia en láminas de algunos centímetros de espesor, que siguiendo la depositación tienden a ser homogéneas por el trabajo de los organismos y la infiltración de partículas de arcilla dentro de la arena por el movimiento del agua. Por lo general, la arcilla en una lutita laminar es de origen detrítico. Una lutita laminar no tiene porosidad efectiva ni permeabilidad por lo que su presencia en el yacimiento reduce los valores, teóricamente en proporción a su porcentaje de volumen en la formación, de porosidad efectiva y de permeabilidad. Por ejemplo una arena con 40% de lutita teóricamente reduce los valores de la porosidad efectiva y de la permeabilidad hasta en un 60%.

Modelo de distribución dispersa

En este modelo la arcilla está diseminada en el espacio poroso de la arena, reemplazando al fluido que debería ocupar su lugar; por lo que su presencia es dañina ya que una pequeña cantidad de arcilla cierra los poros, reduce la porosidad efectiva y la permeabilidad de la formación a valores

no producibles. La mayoría de la arcilla dispersa es de origen autógeno. En este modelo las arcillas se encuentran recubriendo los granos de arena, según las tres morfologías de la arcilla autógena (discretas, revestimiento, tapón). En el yacimiento, es más dañino este modelo que el laminar. Puede causar un severo daño a la formación.

Modelo de distribución estructural

Este modelo es el menos frecuente, en él los granos de arcilla toman el lugar de los granos de arena. No afecta a la interpretación de registros; pero la disposición de la arcilla afecta considerablemente a la productividad de la formación. Este tipo de distribución es más dañino que el modelo laminar. La porosidad y permeabilidad de la arena son muy poco afectadas. Sus propiedades son similares a las de la lutita laminar y a las de las lutitas masivas cercanas.

Todos estos modelos pueden encontrarse simultáneamente en una misma formación.

La lutita matriz dispersa en los espacios porosos de la roca del yacimiento está sujeta únicamente a la presión hidrostática, debido a que la misma roca del yacimiento no ha sufrido la misma compactación que las capas de lutitas adyacentes. Por lo tanto la lutita dispersa retiene mayor cantidad de agua que la lutita laminar, y afecta la porosidad del yacimiento y consecuentemente su respuesta en los registros de pozos, ya que el SP es reducido.

1.4.4 Conductividad en las arcillas

Para rocas limpias y formaciones de agua relativamente limpias, la resistividad de la roca está relacionada con la resistividad del agua de formación por medio del factor de formación, como se observa en las ecuaciones (1.11) y (1.21). Como puede observarse en la Figura 1.13, una gráfica de la conductividad de una roca arcillosa con $S_w = 100\%$ vs la conductividad del agua de formación es no lineal a bajas concentraciones de C_w ; mientras que con el incremento en la conductividad de la solución en equilibrio, la conductividad de la arena aumenta linealmente. Para un valor específico de C_w , el valor medido de C_o es mucho más grande que el valor que debería ser esperado para una formación de arena limpia. Ése aparente incremento en la conductividad, C_{cl} , se debe al hecho de que las arcillas contribuyen a la conductividad total de la roca, mientras que la ecuación (1.21) supone una formación limpia.

Las arcillas y lutitas contribuyen a la conductividad de la formación, debido a que en el yacimiento están inmersas en una solución electrolítica (el agua de formación), con la

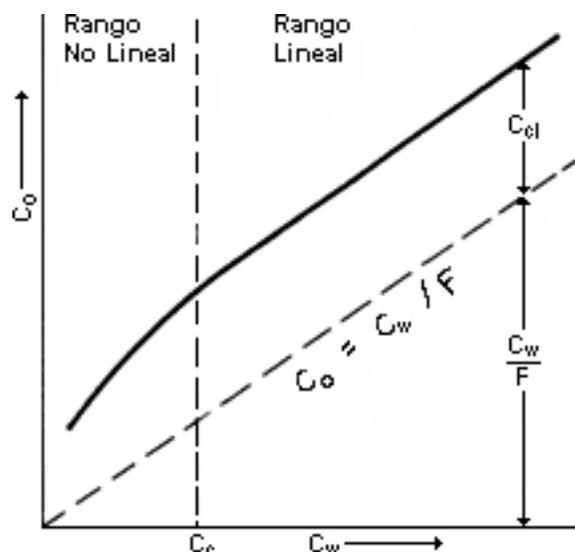


Figura 1.13: Conductividad de la arena arcillosa con $S_w = 100\%$ en función de la conductividad del agua de formación.

cual pueden intercambiar iones que se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico que se encuentra entre los sitios de intercambio de la superficie de las partículas de arcilla. Este exceso de conductividad observado en las arcillas, el cual se debe a los cationes que permanecen ligados a una capa difusa en la arcilla, contribuye a la disminución de la R_t debido al agua que pueden retener estos minerales. Las arcillas con altos valores de CEC juegan un rol principal en la conducción eléctrica de lutitas y arenas arcillosas.

La presencia de lutita o minerales de arcilla complica de manera significativa la caracterización de las formaciones que contienen hidrocarburos. Los efectos de la presencia de arcillas en arenas, calizas y dolomías incluyen:

- Reducción de la porosidad efectiva,
- Reducción de la permeabilidad,
- Alteración en la resistividad.

1.5 El agua en los yacimientos de hidrocarburos

1.5.1 Agua de formación

Definición 12 *El agua de formación de un yacimiento petrolero es el agua total que está presente en la roca junto con los hidrocarburos (inmediatamente antes de la perforación), y que*

presenta un alto contenido de sólidos disueltos en ella. El agua de formación también se conoce como salmuera, agua salada, agua congénita o agua intersticial.

Agua congénita Casi todas las rocas sedimentarias están depositadas en agua, en capas una sobre la otra; no como material que componga el sedimento, pero sí como una parte natural de él. El agua depositada con un sedimento desde el inicio es llamada agua congénita, y es por esto que la mayoría de las rocas sedimentarias son inherentemente mojadas por agua.

Agua libre Donde las rocas sedimentarias ahora contienen aceite o gas, éstos desplazaron algo del agua que anteriormente estaba ocupando los espacios porosos en las rocas. El agua que el aceite o gas es capaz de desplazar se llama agua libre.

Agua intersticial Mucha agua resiste el desplazamiento por invasión de hidrocarburos, debido a que ella ocupa espacios porosos demasiado finos para que los hidrocarburos entren y puedan aún adherirse a la superficie de los granos de rocas. A esta agua que quedó atrapada durante la sedimentación se le conoce como agua intersticial, típicamente ocupa del 10 al 40% o más del total del espacio poroso en la roca. Puede haber tres tipos de agua intersticial: singenética, epigenética y diagenética^K.

Puede sumarse a la lista de aguas que componen el agua de formación, el agua meteórica que pudiera infiltrarse desde el afloramiento, hacia las formaciones que estén abiertas al mismo^L.

1.5.2 Principales componentes del agua de formación

Todas las aguas de formación contienen sólidos disueltos, principalmente cloruro de sodio. Los cationes disueltos comúnmente encontrados en el agua de formación de los yacimientos de hidrocarburos son Na^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} ; ocasionalmente están presentes K^+ , Ba^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} , Sr^{2+} , B^{2+} y Al^{3+} . Los aniones más comunes son Cl^- , SO_4^{2-} , y HCO_3^- ; también a menudo están presentes CO_3^{2-} , NO_3^- , Br^- , I^- , F^- , BO_3^{2-} , y S^{2-} . Frecuentemente se presentan cantidades traza de otros 30 o 40 iones en estas salmueras y, además de estas sales disueltas, usualmente están presentes microorganismos de diferentes especies cuyo origen no es del todo conocido.

^KLos tres tipos de agua intersticial son: singenética, formada simultáneamente con la sedimentación, como el agua congénita; epigenética, originada por la subsecuente infiltración en las rocas, y diagenética, que se ha alterado química, física o bacteriológicamente antes, durante o después de la consolidación de los sedimentos [28].

^LEl agua meteórica es agua de lluvia o agua que ha estado recientemente en circulación atmosférica.

El sodio Na^+ es el catión dominante en las aguas de formación con valores de concentración de hasta 80000 mg/L , lo que representa del 70% al 90% de los sólidos totales disueltos en el agua. Una fuente importante de Na^+ la constituye el agua marina de las regiones costeras, tanto por intrusión marina como por infiltración de agua de lluvia que se incorpora desde el mar. Las sales de sodio son altamente solubles, tienden a permanecer en solución y no precipitan, al igual que las sales de calcio; sin embargo, el Na^+ puede ser adsorbido en arcillas de elevada capacidad de intercambio catiónico (especialmente con el Ca^{2+}), lo que provoca una disminución en la dureza de las aguas [28].

El cloro Cl^- también se encuentra en altas concentraciones en las aguas de formación, con valores de 100 mg/L hasta 55000 mg/mL . En cuencas sedimentarias las evaporitas y rocas de origen marino también aportan una importante cantidad de Cl^- a las aguas de formación y por la elevada solubilidad de sus sales, los iones Cl^- pasan rápidamente a la fase acuosa alcanzando altas concentraciones. En aguas de formación el Cl^- forma sales de alta solubilidad, no se oxida ni se reduce, no es adsorbido significativamente, no forma parte de procesos bioquímicos, ni experimenta interacción diagenética agua – roca, por lo cual se dice que es un ión conservativo.

La halita ($NaCl$) es el mineral halógeno más común y generalmente precipita de salmueras de agua marina y evaporada. La disolución de halita es el mecanismo responsable más importante en el incremento de la concentración del Na^+ y Cl^- en salmueras con alta salinidad ($> 10000\text{ mg/L}$) presentes en cuencas sedimentarias, donde se encuentren o no evaporitas [28].

Por otra parte, los factores que controlan la solubilidad del calcio en la mayoría de los sistemas naturales son el pH y el intercambio catiónico, entre otros. El intercambio iónico entre Ca^{2+} y otros cationes retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua (Na^+ principalmente) se potencia en terrenos arcillosos de baja permeabilidad [28].

Los procesos de intercambio iónico también modifican la concentración de Mg^{2+} en aguas de formación; por tanto el Mg^{2+} provee información acerca de la interacción agua – roca, ya que se involucra directamente a la disolución de dolomías en la cuenca [28]. Por otro lado, el K^+ tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y procesos de adsorción en la superficie de minerales con capacidad de intercambio iónico.

1.5.3 Salinidad del agua de formación

Definición 13 *La cantidad o concentración de sólidos disueltos totales en el agua de formación se conoce como salinidad y está reportada de varias maneras diferentes, entre ellas se encuentran partes por millón, miligramos por litro, por ciento en peso de sólidos, y miliequivalentes por litro. La Tabla 1.8 proporciona las definiciones de éstas y otras maneras diferentes de expresar la salinidad del agua de formación [27].*

Término	Símbolo	Definición	Ecuaciones
Molalidad	C_m	g mol sól./10 ³ g agua pura	
Molaridad	C_M	g mol sól./10 ³ mL sal.	
Normalidad	C_N	peso eq. sól./10 ³ mL sal.	
Miliequivalentes por litro	$C_{meq/L}$	meq sól./10 ³ mL sal.	$C_{meq/L} = 1000 \times C_N$ $= C_{mg/L}/\text{peso eq}$
% peso de sólidos	C_W	g sól./10 ² g sal.	$C_W = C_{ppm} \times 10^{-4}$
Partes por millón	C_{ppm}	g sól./10 ⁶ g sal.	$C_{ppm} = C_W \times 10^4$ $= C_{mg/L}/\rho_w$
Miligramos por litro	$C_{mg/L}$	g sól./10 ⁶ mL sal.	$C_{mg/L} = \rho_w \times C_{ppm}$ $= \rho_w \times C_W \times 10^4$
Granos por galón	$C_{gr/gal}$	granos sól./galón sal.	$C_{gr/gal} = 17.1 \times C_{mg/L}$ $= 17.1 \times \rho_w \times C_{ppm}$

ρ_w : densidad del agua en g/cm^3 a condiciones estándar; sól.: sólido(s); sal.: salmuera.

Tabla 1.8: Resumen de la nomenclatura y unidades para la salinidad del agua de formación.

Las variaciones en las concentraciones y composiciones iónicas de las aguas de formación pueden deberse a muchos factores. Entre las teorías que se han propuesto – de las cuales una o más pueden aplicarse a un agua de formación en particular – están el origen no marino de algunos sedimentos, la dilución por agua del sedimento, la concentración a través de la evaporación por el gas de migración, la reducción de sulfatos por bacterias anaerobias o constituyentes del petróleo, la adsorción e intercambio de base de cationes con los minerales arcillosos (*CEC*), la disolución de sales minerales por migración del agua de formación, el intercambio de los iones magnesio y calcio durante la dolomitización, el cedazo (tamizado) de sales por arcillas, la precipitación de sulfatos y carbonatos de magnesio y calcio, y la reacción química con los constituyentes de los sedimentos confinados. El punto importante es que el agua contenida en una formación productora tiene diferente composición que cualquier otra

salmuera, incluso aquellas de la vecindad inmediata a esa formación [27].

Los valores de salinidad se incrementan con el tiempo geológico y con la profundidad debido a la interacción agua – roca, que hace que las aguas que se encuentran en formaciones más antiguas presenten mayores concentraciones de sólidos disueltos totales. A altas concentraciones de salinidad, el grado de disociación depende de la naturaleza y concentración de una sal particular, así como de los otros solutos en la solución.

Las aguas de formación generalmente contienen muchas más altas salinidades que las aguas de mar. Se han reportado aguas de formación con salinidades en un rango de 200 ppm hasta soluciones altamente concentradas, aproximadamente 300000 ppm o inclusive valores de hasta 600000 ppm, esto último se debe principalmente a la interacción entre sales que aumentan de manera considerable la concentración de Na^+ y Cl^- . El agua de mar contiene alrededor de 35000 ppm de salinidad; en particular las del Golfo de México se encuentran entre 36400 y 36500 ppm [27,28].

El agua contribuye a que la roca sea eléctricamente más conductora, debido a que es muy eficiente transportador de iones en solución; pero no así hidráulicamente, no puede ser desplazada por hidrocarburos; por eso se define a la porosidad como efectiva y como total. Como podemos observar en la Figura 1.14, la conductividad solamente aumenta linealmente en soluciones de $NaCl$ y KCl , en soluciones de otras sales decae a partir de las 50000 ppm [2].

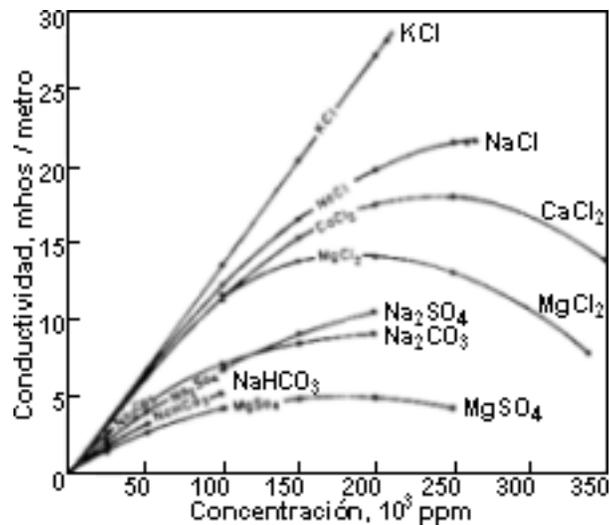


Figura 1.14: Conductividad del agua de formación en función de su concentración de sales.

1.5.4 El agua en los minerales de arcilla

El agua en minerales de arcilla depositados recientemente está presente en tres formas distintas [34]:

Agua libre También se conoce como agua interpartícula o agua de poro (pore water), la cual es retenida en el espacio poroso justo de la misma manera que el aceite y el gas. Es equivalente al agua en una arena limpia.

Agua ligada El agua ligada (bound water), interlaminar o intercapa, es retenida dentro de los espacios de la red de arcilla que son hinchables o expandibles.

Agua constitucional El agua constitucional (constitutional water) es el agua inmóvil que forma el grupo hidróxilo (OH^-) en la red mineral arcillosa. Este tipo de agua no contribuye a la conductividad eléctrica en formaciones arcillosas.

En una formación arcillosa (arena, caliza o dolomía arcillosa) se tendrán agua ligada a la arcilla y agua libre, la cual no es del todo “libre” ya que incluye al agua ligada a la capilaridad y mojabilidad; pero es equivalente al agua en una formación limpia.

Capítulo 2

Importancia de la Capacidad de Intercambio Catiónico en la Ingeniería de Yacimientos

2.1 Introducción

En las formaciones arcillosas existe una interacción natural entre el agua de formación y la arcilla, que está representada por fuerzas electrostáticas; debido a ésto, existe un intercambio entre los cationes de la arcilla y los cationes del agua de formación. Aunado a esta interacción, en cortes de núcleos, perforación, terminación o inyección de fluidos por estimulación de pozos o recuperación secundaria y mejorada, también se presenta el intercambio catiónico sobre la superficie arcillosa durante la falta de equilibrio en estas actividades.

Este fenómeno, llamado Capacidad de Intercambio Catiónico, puede alterar la porosidad en la formación, reducir la permeabilidad, aumentar la conductividad total y como resultado generar un alto error en los cálculos de saturación de agua realizados con la información de los registros geofísicos de pozos.

Esta propiedad característica de las arcillas es muy importante ya que su conocimiento ayudará a tener una mejor caracterización de las formaciones arcillosas, sobre todo porque mejorará la interpretación de los registros geofísicos de pozos relativo a la determinación de la saturación de agua. Esta última es una de las contribuciones más importantes de la Capacidad de Intercambio Catiónico a la Ingeniería de Yacimientos.

2.2 La estructura de los minerales de arcilla

Realizando un resumen de las características de la estructura cristalina de las arcillas, tenemos:

- Estructuras básicas: tetraedro de silicio, octaedro de aluminio.
- Lámina: unión de varias estructuras de tetraedro de silicio u octaedros de aluminio.
- Capa: unión de láminas de tetraedros de silicio y octaedros de aluminio.
- Espacio interlaminar o espacio basal: el espacio que existe entre dos capas.
- Capa unitaria: unión de una capa y el espacio interlaminar.
- Cristal de arcilla: unión de una o más capas unitarias.

El bloque estructural principal de un mineral de arcilla es el elemento silicio (Si) rodeado por 4 oxígenos (O) en una estructura tetraédrica. Este tetraedro está fusionado con un octaedro que tiene un aluminio (Al) en el centro e hidróxidos (OH) ó grupos de oxígeno en las esquinas [26]. Las longitudes de la unión del octaedro y del tetraedro deben ser casi idénticas, estas formas geométricamente regulares crean arreglos en estructuras laminares, como se describe a continuación.

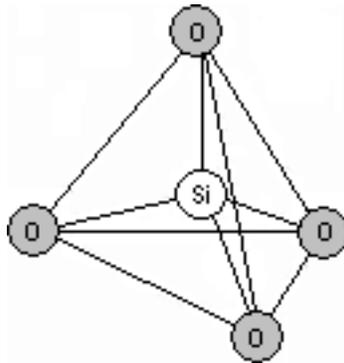


Figura 2.1: Tetraedro elemental de los silicatos formadores de arcillas.

En la estructura del tetraedro de la Figura 2.1, cada átomo de Si tiene 4 cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de O tiene 2 cargas negativas. En esa figura, cada uno de los átomos de O utilizan una de sus cargas para atraer a una de las cargas de Si , por lo que éste queda saturado; mientras que los átomos de oxígeno todavía tienen una carga negativa para enlazarse con otro átomo de carga positiva. Cuando esto último ocurre se puede formar una cadena de tetraedros, mediante enlaces del tipo [15]:



De esa manera se pueden formar cadenas horizontales y verticales para formar redes y luego superponer una red encima de la otra, para hacer un arreglo tridimensional. Siguiendo

las reglas de Pauling^A y Lowenstein^B, podemos armar arreglos geométricos de 1 tetraedro ($1T$), 2 tetraedros ($2T$) o n tetraedros (nT), los cuales forman hojas completas que constituyen el grupo de los filosilicatos, o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas [15].

Al formar un arreglo de 6 tetraedros ($6T$) en forma de anillo, estamos formando una hoja tetraédrica (tipo T), como se ve en la Figura 2.2.

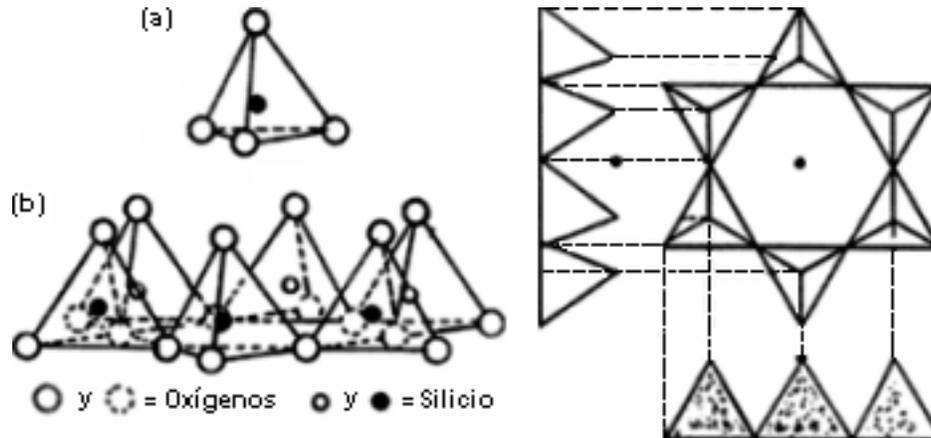


Figura 2.2: (a) Estructura tetraédrica, (b) Hoja tetraédrica; tipo T , formada por un anillo de 6 tetraedros.

Además del tetraedro, existe otro bloque estructural que forma a los minerales arcillosos: el octaedro. Similarmente podemos formar otras hojas con base en octaedros, como puede verse en la Figura 2.3; a esta hoja se le llama hoja de octaedros ó tipo O .

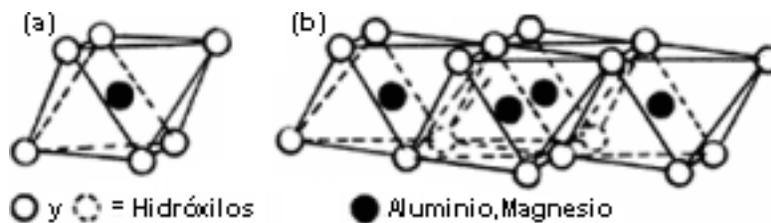


Figura 2.3: (a) Estructura octaédrica, (b) Hoja octaédrica; tipo O .

La unión de una hoja T con una O genera una lámina $T - O$ ó lámina $1 : 1$, como se ve en la Figura 2.4. Además, existe otro tipo de lámina, la $T - O - T$ o lámina $2 : 1$, ya que tiene 2 hojas T y una hoja O , como se observa en la Figura 2.5. La lámina $T - O - T$ es la más completa ya que tiene todos los enlaces saturados.

^ADe acuerdo con las reglas de Pauling, al unir 2 o más estructuras individuales debemos tomar en cuenta que la estructura resultante debe ser eléctricamente neutra, y que todos los elementos con carga positiva (cationes) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente (aniones), coordinándose con ellos de modo que los arreglos coordinados dependen únicamente de los tamaños entre el catión y el anión respectivo [15].

^BLa regla de Lowenstein dice que no es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno; entonces dos tetraedros de aluminio, solamente pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio con base de silicio [15].

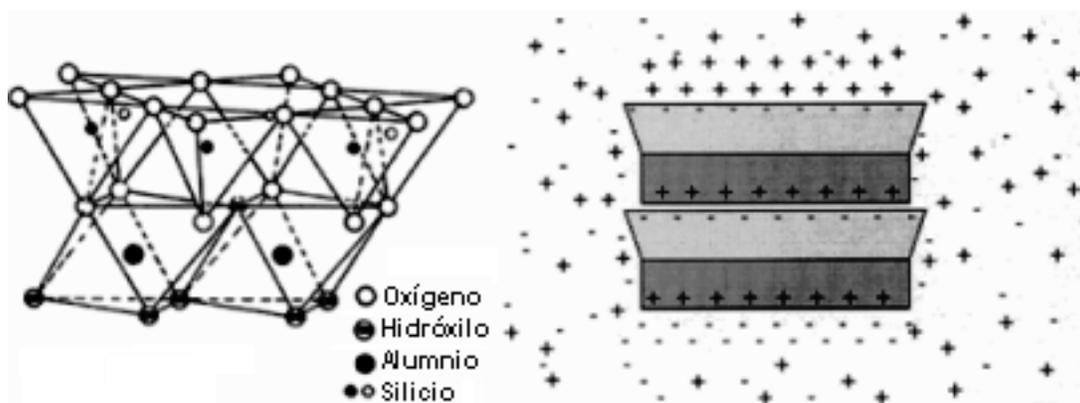


Figura 2.4: Estructura molecular de la lámina $T - O$, y representación esquemática de la distribución de cargas en la estructura de las láminas $T - O$.

Las láminas $T - O$ y $T - O - T$ son parte esencial de las arcillas, y en cada una de ellas podemos observar interacciones que contribuyen a la conductividad de una formación arcillosa; además de la conductividad proporcionada por el agua de formación del yacimiento. El exceso de cargas eléctricas que, generalmente, existe dentro de la arcilla, se debe a las sustituciones de Al^{3+} por iones de menor valencia, como la causa más común.

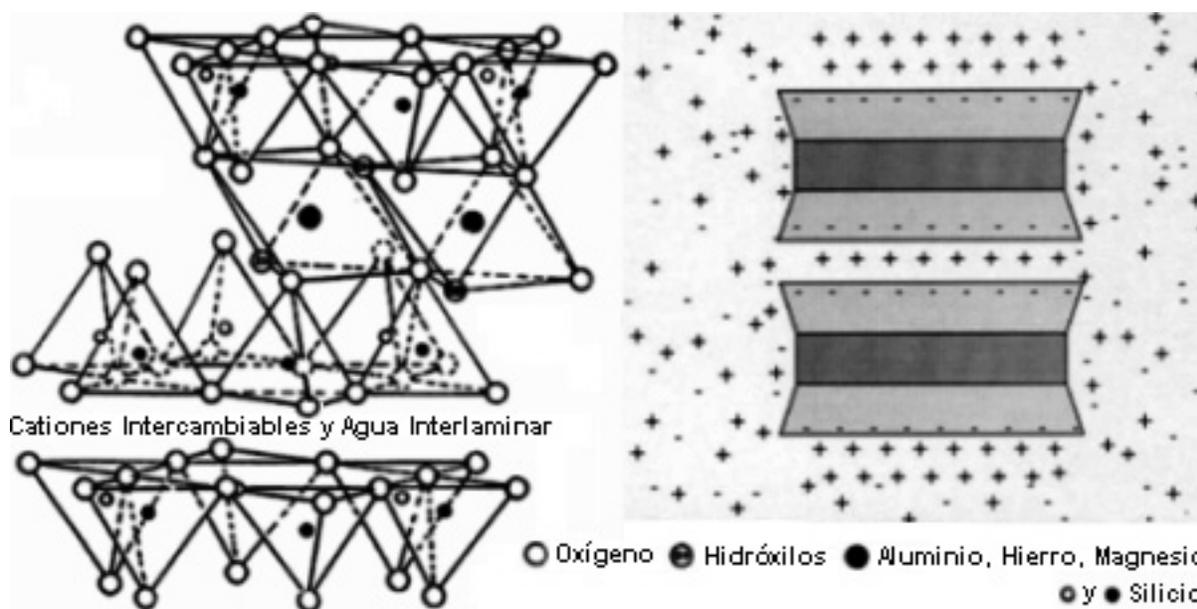


Figura 2.5: Estructura molecular de la lámina $T - O - T$, y representación esquemática de la distribución de cargas en la estructura de las láminas $T - O - T$.

Con la diagénesis, en una hoja tetraédrica, el silicio tetravalente (Si^{4+}) es algunas veces parcialmente reemplazado por aluminio trivalente (Al^{3+}). En la hoja octaédrica, puede haber un reemplazo de aluminio trivalente por magnesio divalente (Mg^{2+}), ó por Fe , Cr , Zn , Li , u otros átomos. Cabe señalar que la estructura cristalina permanece igual [5].

Cuando un átomo de valencia positiva más baja reemplaza a uno de valencia más alta, genera una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa. Este exceso de carga negativa se compensa por medio de la adsorción, sobre la superficie de la capa, de cationes que son demasiado grandes para ser acomodados en el interior del cristal, como por ejemplo magnesio, potasio, hierro y sodio [5]. La cantidad de estos átomos externos (Mg , K , Fe y Na) incrementa con el número de láminas [26].

La deficiencia de carga eléctrica que se genera con esos reemplazos de cationes es responsable de algunas de las propiedades superficiales de las arcillas: la Capacidad de Intercambio Catiónico, la cual es muy importante ya que el aumento en la conductividad eléctrica y la alteración de las respuestas de los registros geofísicos de pozos se debe a este fenómeno característico de las arcillas y formaciones arcillosas.

2.3 Interacción agua – arcilla

Un sistema agua – arcilla tiene los siguientes componentes:

- Partículas de arcilla,
- Moléculas de agua,
- Cationes,
- Aniones.

En el caso de tratarse de una superficie cargada negativamente, como es el caso común de las arcillas en el yacimiento, los cationes asociados a ella reciben el nombre de contraiones, mientras que los aniones acompañantes se denominan coiones. Si se trata de una superficie cargada positivamente los contraiones son los aniones de la solución, y los coiones son los cationes de la solución [52].

Al interactuar el agua del yacimiento y la arcilla se genera una carga que está representada por una fuerza electrostática, la cual es el resultado del carácter bipolar de la molécula de agua. Este carácter bipolar se explica porque el agua se compone de un átomo de oxígeno (O^{2-}) y dos de hidrógeno (H^+), como los hidrógenos se localizan en un extremo de la molécula, de un lado aparece la concentración de carga positiva, mientras que el otro lado es más negativo. Debido a la carga negativa que presentan las arcillas, el hidrógeno de las moléculas de agua se liga fuertemente con el oxígeno del tetraedro de silicio (SiO_4) a lo largo de las superficies de arcilla,

dejando el ya mencionado sistema de intercambio agua – arcilla. Esto es más pronunciado en los poros más pequeños [34].

El agua en el espacio interlamilar está directamente influenciada por los iones adsorbidos. La capacidad de adsorber el agua en el espacio interlamilar puede reducirse reemplazando los cationes inorgánicos relativamente pequeños por especies orgánicas de mayor tamaño. De este modo, los cationes intercambiados son importantes porque neutralizan la carga laminar, teniendo influencia tanto física como química en la mayoría de los minerales arcillosos [29, 31].

2.4 Capacidad de intercambio catiónico, CEC

Como ya habíamos mencionado, las láminas de los minerales de arcilla están cargadas negativamente como resultado de las sustituciones iónicas y de la ruptura de la adhesión en los bordes de su estructura^C, dejando un desequilibrio eléctrico local que necesita ser compensado con el fin de mantener la neutralidad eléctrica de la partícula de arcilla. Para compensar esa carga negativa (también llamada actividad superficial o sitios activos) los minerales arcillosos tienen la propiedad de absorber cationes – principalmente sodio (Na^+) –, agua o especies moleculares en general, los cuales se adhieren, en un estado seco hipotético, a la superficie de las láminas arcillosas mediante atracción eléctrica y los mantienen en un estado intercambiable.

Estos cationes son los contraiones descritos anteriormente, y pueden ser intercambiados por otros que están presentes en el agua salada, lo cual modifica las propiedades eléctricas de las formaciones arcillosas y, por lo tanto, a los registros eléctricos de pozos. Cuando la arcilla está en contacto con una solución salina, los cationes Na^+ están en suspensión cerrada a la superficie de la arcilla y como resultado repelen a los aniones Cl^- en la solución, a partir de la superficie de la arcilla. La interacción en el sistema agua – arcilla nos conduce a la definición de la capacidad de intercambio catiónico.

Definición 14 *La capacidad de intercambio catiónico – CEC por sus siglas en inglés: Cation Exchange Capacity – es la habilidad que tienen algunas sustancias para retener e intercambiar cationes con soluciones del medio en que están inmersas, las cuales tienen otros cationes específicos.*

^CVer Capítulo 3, Sección 3.3 Mecanismos generadores de cargas negativas en las arcillas.

Matemáticamente, la CEC se define como la suma total o concentración de los cationes de intercambio (principalmente Na) que un mineral puede adsorber y concentrar en su superficie negativamente cargada (para neutralizar esas cargas negativas) cuando dicho material se pone en contacto con una solución acuosa. Esta suma total equivale al total de cargas negativas del material; es decir, la CEC es una medida de la concentración del exceso de carga negativa que presentan algunos minerales, como las arcillas.

La CEC es un fenómeno reversible que sucede entre una fase líquida y una sólida sin cambio sustancial en la estructura del sólido; también se le conoce como ocurrencia de adsorción o capacidad de intercambio de base de los cationes. Las unidades de la CEC se muestran en la Tabla 2.1.

Unidades de la CEC	Símbolo
Centimoles de iones de carga positiva por kilogramo de arcilla o roca seca	$cmol(+)/kg$
Mili-equivalentes de cationes intercambiables por cada 100 g de arcilla o roca seca	$meq/100\ g$
Mili-equivalentes de cationes intercambiables por gramo de arcilla o roca seca	meq/g
Equivalentes de cationes intercambiables por gramo de arcilla o roca seca	eq/g
$1\ cmol(+)/kg = 1\ meq/100\ g$	

Tabla 2.1: Unidades de la capacidad de intercambio catiónico (CEC).

La CEC generalmente se expresa en términos de miligramos equivalentes de hidrógeno por 100 g de coloide, cuya denominación abreviada es mili-equivalentes por 100 gramos o $meq/100\ g$. Por definición, se convierte en el peso de un elemento que desplaza un peso atómico de hidrógeno. Un peso equivalente es igual al peso atómico dividido entre la valencia. La Tabla 2.2 muestra los valores de peso equivalente para los cationes de intercambio comunes en las formaciones arcillosas.

Elemento	Peso atómico	Valencia	Peso equivalente
Ca	40.08	2	20.04
Mg	24.31	2	12.06
K	39.1	1	39.1
Na	22.99	1	22.99

Tabla 2.2: Valores de peso equivalente para cationes de intercambio comunes en las formaciones arcillosas.

En el laboratorio la CEC se mide en términos de la suma de las concentraciones en partes por millón (ppm) de los cationes desplazados, estos valores son convertidos a $meq/100$

g de acuerdo con la ecuación (2.1):

$$CEC \left[\frac{meq}{100g} \right] = \left(\frac{C_{ppmC+}}{m_{C+}} \right) \times 10 \quad (2.1)$$

- CEC : capacidad de intercambio catiónico, $meq/100 g$,
- C_{ppmC+} : concentración en partes por millón del catión,
- m_{C+} : masa equivalente del catión.

En la Tabla 2.3 se indican los números de los pesos usados para la conversión de cationes a valores de miliequivalentes^D [58].

Catión	Valor miliequivalente
200 ppm Ca	1 meq Ca / 100 g
120 ppm Mg	1 meq Mg / 100 g
390 ppm K	1 meq K / 100 g
10 ppm H	1 meq H / 100 g
230 ppm Na	1 meq Na / 100 g

Tabla 2.3: Conversión de cationes a valores miliequivalentes.

2.5 Capacidad de intercambio catiónico por unidad de volumen de poros, Q_v

Definición 15 *La capacidad de intercambio catiónico también puede expresarse como su contribución por unidad de volumen de fluido de poro – es decir, es una capacidad de intercambio catiónico volumétrica – se le llama Q_v y se calcula con la ecuación (2.2) o con la ecuación (2.3).*

- Q_v : CEC por unidad de volumen de poros,
- CEC : capacidad de intercambio catiónico,
$$Q_v = \frac{CEC}{V_p} \quad (2.2)$$
- V_p : volumen de poros,
- ρ : densidad de las partículas de arcilla seca o del material no poroso,
$$Q_v = CEC \cdot \rho \cdot \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) \quad (2.3)$$
- ϕ : porosidad de la arcilla, *frac.*

^DEquivalente: 1) En una reacción redox es la cantidad de reactivo que puede dar o aceptar 1 mol de electrones, 2) En una reacción ácido-base es la cantidad de reactivo que puede aceptar 1 mol de protones [20].

En física de suelos, la Q_v se utiliza como una característica cuantitativa de la capacidad de adsorción de iones de la muestra de roca. Desde un punto de vista petrofísico es más preciso considerar a Q_v como la concentración volumétrica efectiva de los cationes de intercambio de la arcilla en el agua de poro cuando la arena está completamente saturada con agua, tal como la definieron Waxman, Smits y Thomas [42, 46, 47]. Las unidades de la Q_v se muestran en la Tabla 2.4.

CEC	ρ	V_p	Unidades de la Q_v	Símbolo
meq/g	g/mL		Mili-equivalentes de cationes intercambiables por mililitros de volumen de poro	meq/mL
eq/g	g/L		Equivalentes de cationes intercambiables por litros de volumen de poro	eq/L
meq/g		cm ³ /g	Mili-equivalentes de cationes intercambiables por centímetro cúbico de volumen poroso	meq/cm ³
meq/g	g/cm ³			

Tabla 2.4: Unidades de la capacidad de intercambio catiónico volumétrica (Q_v).

El efecto de los contraiones de arcilla sobre otras propiedades de la formación en un yacimiento que contiene tanto agua como hidrocarburos está dado por la relación Q_v/S_w la cual es la concentración de los contraiones arcilla en el agua de poro remanente [41].

Aunque la CEC predomina en las arcillas, la mayoría de los minerales de tamaño coloidal^E tienen cierta capacidad de intercambio como resultado del desbalance de cargas alrededor de su estructura [53]. Además, cuando las partículas de arena arcillosa son más pequeñas en tamaño, las propiedades fisicoquímicas de la muestra se vuelven cada vez más “arcillosas” [42].

Las arcillas tienen la habilidad para intercambiar cationes, por lo que en el yacimiento la presencia de una CEC estará atribuida principalmente a la presencia de arcillas (CEC de la arcilla) o de rocas arcillosas (CEC de la roca arcillosa). La CEC depende del tipo de arcilla presente y de la distribución de la misma en la roca del yacimiento.

La Tabla 1.6 muestra que la CEC es alta para montmorillonita, intermedia para illita, y baja para clorita y caolinita. El alto valor para cada arcilla probablemente se aplique a arcilla laminar y el valor bajo a arcilla dispersa, porque en los mecanismos formadores hay esfuerzos mecánicos durante la compactación que originan rompimiento en la adherencia [2]. La montmorillonita y la illita generalmente tienen de medios a altos valores de CEC, debido

^EUna solución puede ser coloidal si las dimensiones de los cristales son pequeñas (menor a 2μ) y no sedimentan rápidamente.

a que ellas retienen cationes en el espacio interlaminar, además de los cationes ubicados en las superficies externas lo cual crea más sitios de intercambio y por lo tanto mayor *CEC*.

La caolinita y clorita se caracterizan por la ausencia de cationes interlaminares, es decir que en presencia de agua estos minerales son no expandibles. Además, la caolinita y clorita muestran poca variación en su composición química y deberían tener, teóricamente una *CEC* igual a cero. Sin embargo, en la naturaleza caolinitas y cloritas sí tienen algo de capacidad de intercambio, pero valores bajos o nulos. Cuando las caolinitas, illitas y cloritas son autógenas tienen baja *CEC* por su alta cristalinidad.

Como podemos observar en la Tabla 2.5, el aumento en el valor de la *CEC* es proporcional al aumento en la reactividad agua – arcilla, debido a que las arcillas pueden intercambiar sus cationes interlaminares (*Na* y *Ca*, principalmente) con otros cationes o moléculas de agua de un fluido circundante. Los valores de la *CEC* se obtienen por varios métodos, siendo el *MBT* el más conocido.

CEC, meq/100 g	Reactividad con el fluido circundante
< 10	no reactivo
10 – 18	reactivo
18 – 28	muy reactivo
> 28	incompatible

Tabla 2.5: Reactividad agua – arcilla para algunas arcillas del ámbito petrolero de México.

Por ser la fuente del exceso de conductividad mostrado en la gráfica C_o vs C_w de la Figura 1.13, la *CEC* es la propiedad más importante en la evaluación de arenas arcillosas. Las arcillas con altos valores de *CEC* juegan un rol principal en la conducción eléctrica de lutitas y arenas arcillosas [5].

2.6 Factores relacionados con la *CEC*

Varios factores están relacionados con la capacidad de intercambio catiónico, éstos son:

2.6.1 pH

Las rocas presentan distinta capacidad de intercambio catiónico en función del valor de *pH* de la solución [54]. A valores de *pH* ácidos los hidrógenos están fuertemente retenidos en las

superficies de las partículas arcillosas, por lo que éstas exhibirán poco intercambio catiónico^F. A valores de pH básicos la solución en contacto con los oxígenos interlaminares de la superficie de la lámina tetraédrica tendrá un exceso de hidróxilos (OH^-), por lo que estos últimos dominarán la superficie arcillosa. Así, los cationes de la solución serán atraídos hacia la superficie intercambiándose con los hidrógenos liberados, por lo tanto la arcilla exhibirá una mayor capacidad de intercambio catiónico. La Figura 2.6 muestra la relación de la CEC con el pH .

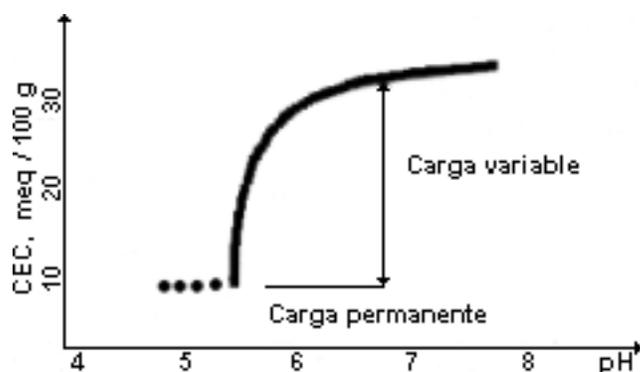


Figura 2.6: Relación de la CEC con el pH de la solución.

2.6.2 Composición del agua de formación

El proceso de intercambio catiónico es un modificador muy importante de la composición iónica de las aguas de formación. Las arcillas fijan cationes divalentes y trivalentes liberando monovalentes y divalentes al agua; esto quiere decir que con la CEC las aguas pueden cambiar su salinidad. Debido a esto en los proyectos de recuperación secundaria y mejorada por inyección de agua, agua con polímeros y/o agua con aditivos, se debe tener especial cuidado a la hora de elegir un agua que sea compatible con el agua del yacimiento, ya que de lo contrario la introducción de un agua ajena a la de la formación hará que ésta cambie en su composición, y por lo tanto pueda aumentar el proceso de intercambio de cationes en presencia de arcillas.

2.6.3 Tamaño y naturaleza de las partículas

Cuanto más pequeña sea la partícula de arcilla más grande será la capacidad de intercambio, esto se debe al desbalance de cargas alrededor de su estructura, en donde las plaquetas de

^FDe hecho, a valores de pH muy ácidos ($pH < 5$) la solución en contacto con los oxígenos interlaminares de la lámina tetraédrica tendrá un exceso de protones ($SiOH^{2+}$), atrayendo ahora a los aniones de la solución. En este caso se dice que la superficie arcillosa exhibe una capacidad de intercambio aniónico [54].

arcillas tienen más bordes y por lo tanto más sitios expuestos donde pueden acomodarse los cationes de intercambio. Por lo tanto, la composición y estructura de las partículas de arcilla también influyen en la habilidad de cambio de sus cationes. Las arcillas con grandes valores de *CEC* son usualmente arcillas hinchables, como la montmorillonita.

2.6.4 Tipo de cationes intercambiables

La naturaleza de los cationes de intercambio puede modificar el valor de la *CEC*, aumentándola o disminuyéndola, en función de su carga y de su tamaño. La deficiencia de carga positiva genera un campo eléctrico negativo alrededor de la superficie de las láminas de arcilla, y atrae a los cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.) presentes en el agua de formación en la que se encuentra inmersa la arcilla. Al aumentar el grado de sustitución, también aumenta la *CEC*. Los cationes divalentes y trivalentes al adsorberse aumentan la *CEC*; mientras que los cationes de gran tamaño (radicales orgánicos) disminuyen la *CEC* al bloquear, por su tamaño, posiciones de cambio.

2.6.5 Área superficial o específica

Cuanto más superficie específica tenga el mineral de arcilla y más desequilibrada se encuentre, más iones se fijaran en ella; por lo tanto la *CEC* de arcillas puras y rocas arcillosas es proporcional al área específica de la superficie de la arcilla. Este efecto se muestra en la Figura 2.7. Las áreas superficiales de las arcillas varían desde $20 \text{ m}^2/\text{g}$ para la caolinita hasta $800 \text{ m}^2/\text{g}$ para la montmorillonita.

2.6.6 Permeabilidad

La caída o pérdida de permeabilidad en una formación arcillosa depende de la abundancia de la arcilla hinchable y movable en la formación; así como de la naturaleza de la estructura, la composición, la cantidad y la concentración de los iones intercambiables en la arcilla; los cuales modifican en gran medida el valor de la *CEC*. Esto resulta en una reducción de la permeabilidad de la formación, en mayor o menor grado dependiendo de algunos factores que tienden a asociar o disociar a las partículas de arcilla en un sistema agua – arcilla. Éstos son:

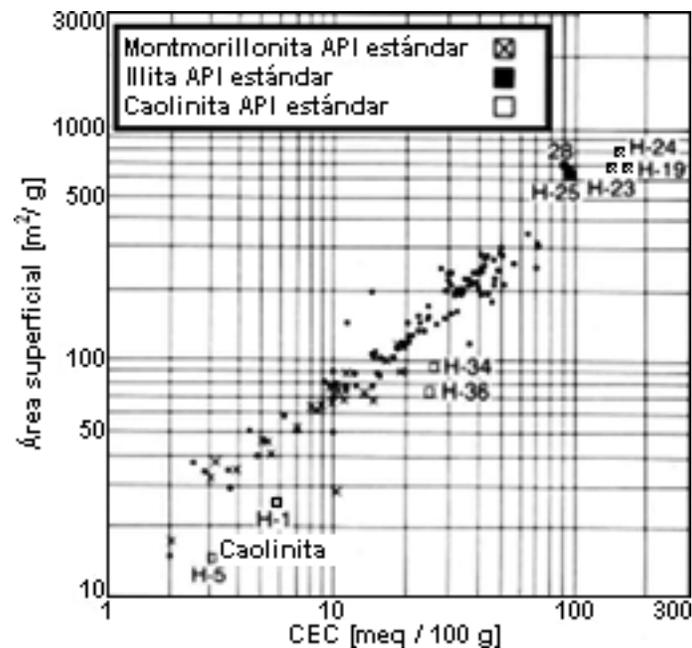


Figura 2.7: Relación de la CEC con el área superficial de las arcillas.

Factores que asocian

Fuerzas de Van der Waals

Sorción mutua de iones entre capas adyacentes

Adsorción de materia orgánica del petróleo

Factores que disocian

Hidratación de cationes intercambiados

Repulsión de cationes intercambiados

Desorción de materia orgánica del petróleo

Omar [35] presenta en su artículo una investigación de pruebas de desplazamiento con salmueras de diferentes composiciones en núcleos de arenisca arcillosa; el objetivo de este trabajo fue estudiar el grado del daño de permeabilidad como una función de los cambios en la concentración de los iones en las salmueras intersticial y desplazante y los iones intercambiados en los núcleos. Se encontró que la permeabilidad de los núcleos de arenisca en las pruebas de desplazamiento no sólo depende de la existencia de arcilla hinchable y dispersa, sino también de la naturaleza de los cationes intercambiados (CEC) en la arcilla. Esto se observa en la Figura 2.8.

La razón de la permeabilidad final de todas las pruebas de desplazamiento (K_f) – que es igual a K/K_i , donde K_i y K son las permeabilidades inicial y final en un desplazamiento en particular con una salmuera – se expresó como una función de los miliequivalentes de los cationes libres e intercambiados más abundantes; es decir la K_f como función de la CEC. La

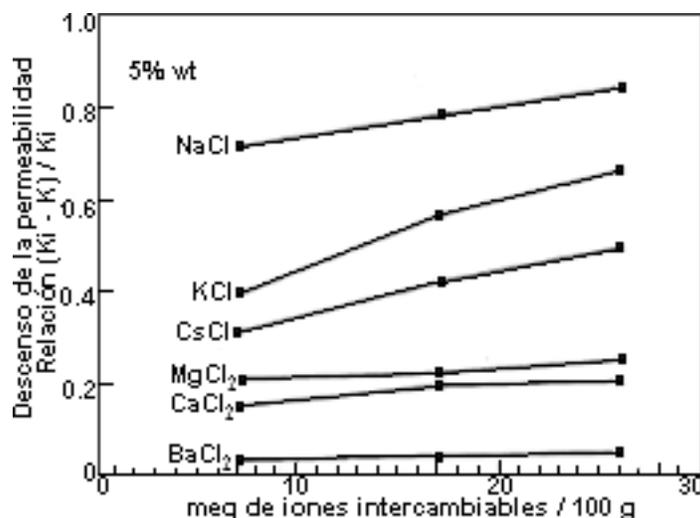


Figura 2.8: Relación de la CEC con la caída de la permeabilidad, para salmueras de distintas composiciones.

relación entre los miliequivalentes de estos cationes^G (I_{Na} , I_{Mg} e I_{Ca}) y la K_f se encontró que es lineal, como lo muestra la Figura 2.9.

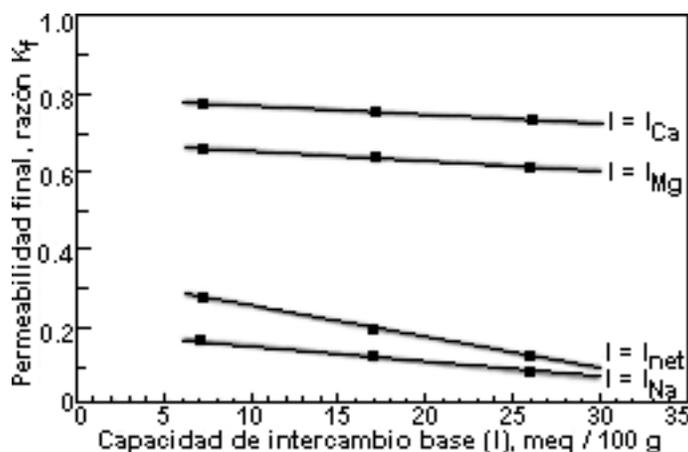


Figura 2.9: Relación de la CEC con la permeabilidad final en pruebas de desplazamiento.

2.6.7 Volumen de arcilla

Para un mismo contenido de lutita, V_{sh} , la magnitud de CEC depende del tipo de minerales de arcilla (montmorilonita, illita, clorita o caolinita) que contenga la roca. Como la CEC es una medida de la arcillosidad de una formación, a mayor valor de CEC de la roca arcillosa tendremos un mayor contenido de arcilla o lutita en esa roca.

^GEn esta investigación [35] la CEC se maneja con la letra I.

La Figura 2.10 muestra la relación Q_v (CEC) vs V_{sh} para los núcleos de las investigaciones de Hill y Milburn [22] y Waxman y Smits [46], según lo reportado por Tenchov [43]. La Q_v se obtuvo con métodos destructivos como el método de acetato de amonio y la titulación con cloruro de bario y sulfato de magnesio.

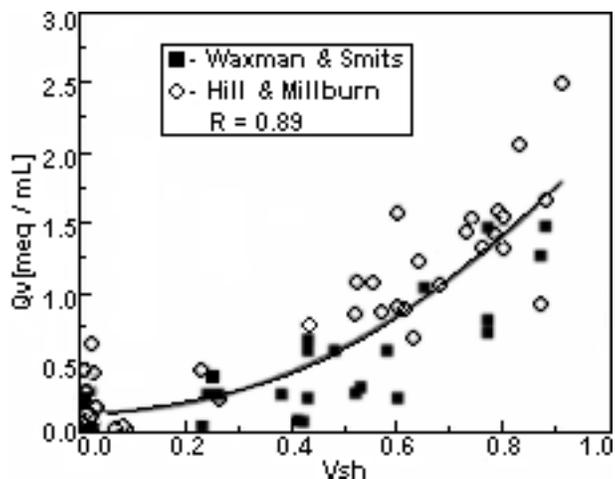


Figura 2.10: Relación de la Q_v (CEC) con el volumen de lutita.

La arcilla es uno de los componentes más importantes de las rocas en el análisis de registros, debido a su efecto en porosidad y la permeabilidad, así como la importancia de sus propiedades eléctricas que tienen una gran influencia en la determinación de las porosidades y saturaciones de fluidos libres del efecto arcilla. Por lo tanto, un paso esencial en el proceso de evaluación de la formación es la determinación del contenido de lutita o volumen de arcilla (V_{sh}) presente en la formación.

Existen varios indicadores del V_{sh} , como se muestra en la Tabla 2.6; cada uno de ellos puede dar ya sea el valor real del contenido de lutita total o un límite superior de dicho valor; el mínimo entre estos límites superiores es una buena aproximación del contenido real de lutita. Por lo tanto, al utilizar el mayor número posible de indicadores, se obtiene una evaluación fiable de la lutita [24].

Todas las técnicas que se muestran en la Tabla 2.6 consideran que la lutita en una arena arcillosa es la misma que la lutita adyacente. Es una premisa razonable para arenas con laminaciones de lutita, pero muy cuestionable para arcilla dispersa. La lutita dispersa es un producto de la diagénesis más que de un proceso deposicional; como resultado, tiende a ser de diferente mineralogía que las lutitas detríticas asociadas [5]. La manera en que el contenido de arcilla afecta a la lectura de un registro depende de su cantidad, propiedades físicas y forma

Indicador de V_{sh}	Ecuación y comentarios
Registro SP , potencial espontáneo	$V_{sh} = \frac{SSP-PSP}{SSP}$ Esta estimación se ve afectada por cambios en la salinidad, contraste resistividad del agua – resistividad del filtrado de lodo, y contenido de hidrocarburos.
Registro GR , rayos gamma	$I_{sh} = \frac{RG-RG_{min}}{RG_{max}-RG_{min}}$ Usualmente $V_{sh} = I_{sh}$, lo cual tiende a exagerar el volumen de lutita. Para solucionar esto se usa la gráfica de la Figura 2.11a, o se puede establecer una correlación empírica para una formación de interés.
Registro NGT , espectroscopía de rayos gamma.	$(I_{sh})_T = \frac{C_T-C_{Tmin}}{C_{Tmax}-C_{Tmin}}$, $(I_{sh})_K = \frac{C_K-C_{Kmin}}{C_{Kmax}-C_{Kmin}}$, $(I_{sh})_{KT} = \frac{C_K C_T - (C_K C_T)_{min}}{(C_K C_T)_{max} - (C_K C_T)_{min}}$ Este registro se recomienda si hay presencia de uranio. El I_{sh} determinado con la combinación de $(I_{sh})_T$ y $(I_{sh})_K$ es independiente del tipo de arcilla.
Combinación registros de porosidad neutrón - densidad	$(V_{sh})_{ND} = \frac{\phi_N - \phi_D}{\phi_{Nsh} - \phi_{Dsh}}$ Este método no puede aplicarse cuando hay presencia de gas [2]. También se puede usar una gráfica cruzada, para un caso específico de propiedades de lutita (Figura 2.11b), con la cual es posible detectar condiciones anormales, tales como cambios en la litología o presencia de gas.

Tabla 2.6: Determinación del V_{sh} a partir de registros geofísicos.

de distribución en el yacimiento [39]. Sin embargo, los registros de densidad, neutrón y rayos gamma son afectados por el contenido de lutita en la roca; pero no por la manera en la cual la lutita está distribuida dentro de ella.

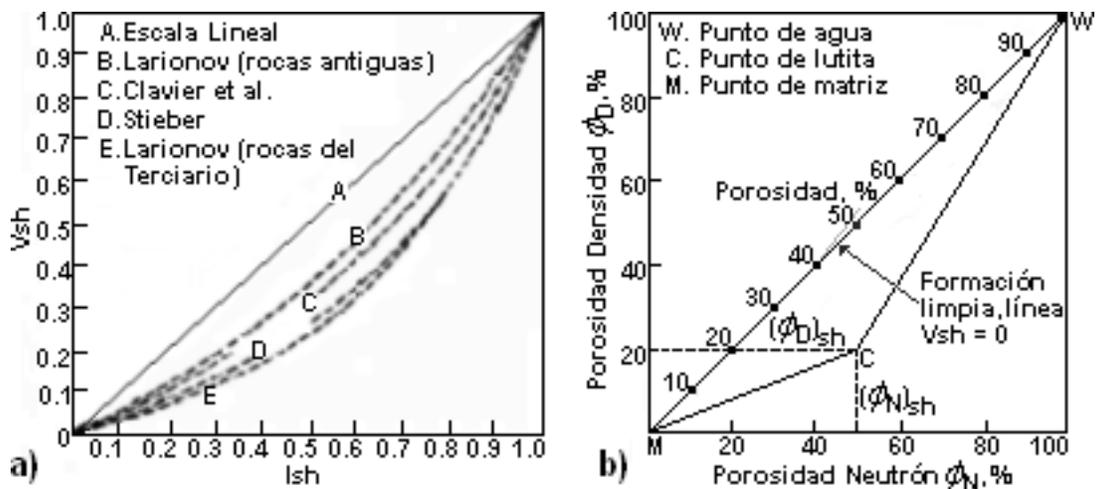


Figura 2.11: a) Correlaciones empíricas que relacionan el V_{sh} con el I_{sh} . b) Gráfica cruzada de los registros densidad – neutrón.

Estimación del V_{sh} utilizando la CEC

Las mediciones se hacen en núcleos de roca (CEC_r) y se comparan con el valor de la capacidad de intercambio catiónico específica de la arcilla (CEC_{cl}) para encontrar el V_{sh} por medio de la ecuación (2.4), la cual indica el V_{sh} para cada capa o cada tipo de arcilla.

$$V_{sh} = \frac{CEC_r}{CEC_{cl}} \quad (2.4)$$

Por otra parte, Kamel [24] estudio los datos proporcionados por Waxman y Smits [46] y propuso la ecuación (2.5) que relaciona el V_{sh} con la CEC:

$$CEC = 10^{(1.9832 \cdot V_{sh} - 2.4473)} \quad (2.5)$$

El valor de V_{sh} obtenido a partir de mediciones de la CEC sirve para calibrar los valores de V_{sh} obtenidos de los registros, en particular el registro RG [30], ya que la CEC se puede determinar como una medición química independiente de los registros geofísicos.

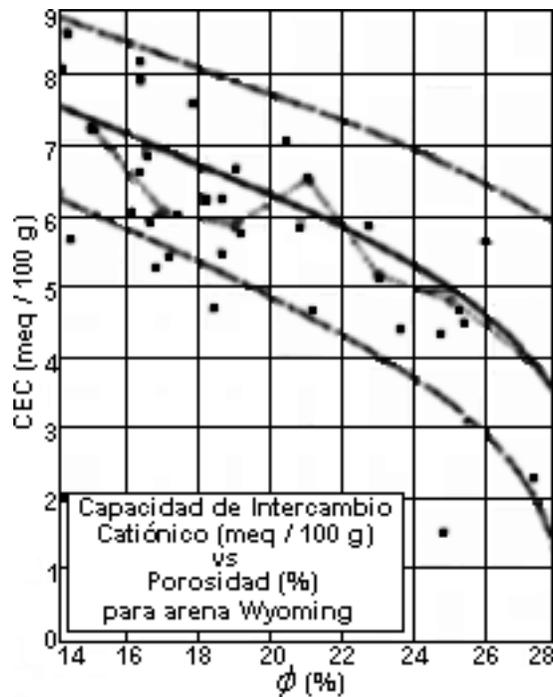
2.6.8 Porosidad y porosidad efectiva

En formaciones arcillosas la pérdida de la porosidad se debe al aumento de las arcillas en el yacimiento; como la CEC es proporcional al contenido de arcilla, podemos decir que la porosidad disminuye con el incremento en la CEC. La Figura 2.12 muestra la relación de la porosidad con la CEC [13].

Como ya dijimos en el Capítulo 1, la porosidad efectiva es la porosidad que tendríamos si se eliminaran la arcilla y su agua ligada^H, y se dejara solamente la fase de arena limpia. Esta agua ligada ocupa un espacio que sólo puede contener “agua de arcilla”, no puede ser desplazada por los hidrocarburos ni puede contribuir a la permeabilidad de la roca. Los cationes de intercambio de la arcilla se encuentran en su capa de agua ligada, ésta reduce el espacio vacío en la roca y por consiguiente la porosidad efectiva. En general a mayor valor de CEC más agua ligada a la arcilla y, por lo tanto, menor porosidad efectiva.

Usar modelos de formación limpia en la interpretación cuantitativa de los registros de porosidad resultará en una sobreestimación de los valores de porosidad [5]; en particular si se utiliza el registro neutrón para determinar esta propiedad. La porosidad del registro neutrón en un intervalo arcilloso es una función tanto del contenido de lutita como de la porosidad efectiva

^HLa definición del agua ligada a la arcilla se da en la Sección 3.6 del Capítulo 3.


 Figura 2.12: Relación de la porosidad con la CEC .

llena de fluido. Este registro proporcionará valores de porosidad aparente más altos debido a que “agrega” los hidrógenos del agua ligada a la arcilla; esto pudiera representar un yacimiento potencial de hidrocarburos; pero como parte del espacio poroso está ocupado por esta agua ligada, en realidad hay una disminución de la porosidad efectiva.

Porosidad de la lutita como función de la CEC

Se considera una lutita en la cual Y es la fracción de su contenido de arcillas secas y CEC la capacidad de intercambio catiónico en meq/g . Teniendo en cuenta que las densidades de los granos de la arcilla seca y de los sedimentos sean los mismos, la CEC de la lutita seca es: $CEC_{sh} = CEC_{cl} \cdot Y$. Al aplicar la ecuación (2.3) con $Q_v = 3.3$ y $\rho = 2.65$, se puede predecir la porosidad de la lutita con la ecuación (2.6):

$$\phi_{sh} = \frac{0.80 \cdot CEC_{cl} \cdot Y}{1 + 0.80 \cdot CEC_{cl} \cdot Y} \quad (2.6)$$

De esta manera, las porosidades de las lutitas compactas ($Q_v = 3.3$) se determinan primero por el contenido y la CEC de la arcilla y no por la presión. El cálculo de las porosidades para la ecuación (2.6) se enlista en la Tabla 2.7, para el rango de valores de Y normalmente encontrados en lutitas; esta tabla muestra que a mayor fracción de arcilla y CEC mayor será

la porosidad. Del rango de valores dados en la Tabla 1.6, las lutitas con mayor contenido de montmorillonita tendrán porosidades en el rango de 5 a 20%, mientras que para las lutitas con caolinita/clorita será de 1 a 5%. Esto explica el porqué las porosidades de lutita no necesariamente disminuyen uniformemente con la profundidad y por qué altas porosidades se pueden encontrar a grandes profundidades.

Tipo de arcilla	CEC promedio <i>meq/g</i>	ϕ_{sh}		
		$Y = 0.35$	$Y = 0.55$	$Y = 0.75$
Montmorillonita	1.0	0.22	0.30	0.37
Illita	0.25	0.07	0.10	0.13
Caolinita / Clorita	0.04	0.01	0.015	0.02

Tabla 2.7: Porosidades de lutita calculadas con datos de CEC de la lutita seca.

Por otro lado, si utilizamos los valores de porosidad CNL (registro neutrón compensado) de la Tabla 1.6, las porosidades neutrón (ϕ_{CNL}) se enlistan en la Tabla 2.8.

Tipo de arcilla	CEC <i>meq/g</i>	$(\phi_{sh})_{CNL}$		
		$Y = 0.35$	$Y = 0.55$	$Y = 0.75$
Montmorillonita	1.00	0.28	0.39	0.48
Illita	0.25	0.15	0.22	0.29
Clorita	0.04	0.19	0.30	0.40
Caolinita	0.04	0.14	0.22	0.29

Tabla 2.8: Porosidades comunes de lutitas obtenidas del registro neutrón.

2.6.9 Interpretación de registros geofísicos en formaciones arcillosas

En formaciones arcillosas, la evaluación por medio de la interpretación de registros geofísicos se torna difícil, ya que los minerales arcillosos afectan en distinto grado, a todas las mediciones de registros de pozos [44]. Debido a que la lutita es rica en minerales de arcilla, los términos “arcilloso” y “lutítico” son usados indistintamente en los registros de pozos. El problema de la interpretación de registros en formaciones arcillosas son los efectos que tiene la arcilla sobre el yacimiento. Estos son [22, 53]:

- Las arenas limpias que contienen agua pueden (para la misma salinidad del agua de formación) ser más resistivas que las arenas arcillosas que contienen aceite; es decir, la resistividad eléctrica de una arena es considerablemente reducida cuando está presente

material arcilloso. En consecuencia, las arenas arcillosas pueden mostrar un incremento de 2 o 3 en su conductividad con respecto a las arenas limpias.

- La interpretación convencional de la curva SP para formaciones arcillosas resulta en salinidades erróneas de las aguas intersticiales, particularmente cuando las aguas son relativamente dulces. Sin embargo, aunque la reducción del SP usualmente se deba a un cambio de salinidad, puede también originarse por la presencia de arcillas.

Registro de resistividad

Las herramientas de registros eléctricos miden la resistividad aparente R_a , la verdadera R_t o la de la zona invadida R_{xo} . El parámetro de resistividad de mayor importancia es R_t , debido a su relación con la saturación de hidrocarburos en la zona virgen. La presencia de lutita hidratada y su alta conductividad en una arena modifica los valores de resistividad leídos de los registros, ya que tiende a reducir la R_t de las zonas que contienen hidrocarburos y a disminuir el valor de R_o . Esto afecta de manera cuantitativa a la interpretación de registros si se utilizan modelos de formación limpia para calcular la saturación de agua, ya que se calculará un alto valor de S_w no representativo de la formación, subestimando el potencial de la zona [5]. Los análisis de CEC son realizados en núcleos con el fin de determinar la conductividad adicional debida a la arcilla hidratada. Con ello se tendrá una mejor calibración del registro de resistividad.

Registro de potencial espontáneo

El potencial espontáneo (SP) o potencial natural es usualmente causado por la separación de cargas en la arcilla u otros minerales, por la presencia de una membrana semipermeable que impide la difusión de los iones a través del espacio poroso, o por flujo natural de un fluido conductivo que es el agua de formación. Los componentes del SP son [44]:

- **Componente electroquímico.** Se origina por diferencia de salinidades entre el agua de formación y el filtrado del lodo de perforación, y es el principal componente del SP .
- **Componente electrocinético o de electro - filtración.** Se origina por el flujo de un electrolito a través de un medio no metálico permeable. Este componente del SP frecuentemente no se toma en cuenta.

El componente electroquímico (o potencial electroquímico) consiste en un potencial de membrana de la lutita y un potencial de contacto de líquido (llamado también potencial de

membrana de la arena arcillosa en el caso de una formación arcillosa). El primero es la más importante contribución al potencial electroquímico ya que la lutita actúa como una membrana semipermeable, varía con el contenido de arcilla y la porosidad de las lutitas. El potencial de membrana se reduce si la lutita no es una buena membrana catiónica, es decir, si tiene una baja CEC . El potencial electroquímico neto es la diferencia entre los potenciales de membrana de las lutitas y arenas arcillosas; Smits [41] encontró que éste depende de:

- Salinidad del filtrado de lodo,
- Salinidad del agua de formación,
- Q_v de la arena arcillosa, Q_{vr} ,
- Q_v de la lutita, Q_{vsh} .

Existen cartas como la de la Figura 2.13 que facilitan la interpretación de la parte electroquímica (E_c) del registro SP en términos de los cuatro parámetros anteriores. En esas cartas E_c está graficado como una función de la concentración de $NaCl$; cada carta está disponible para un valor particular de Q_{vsh} .

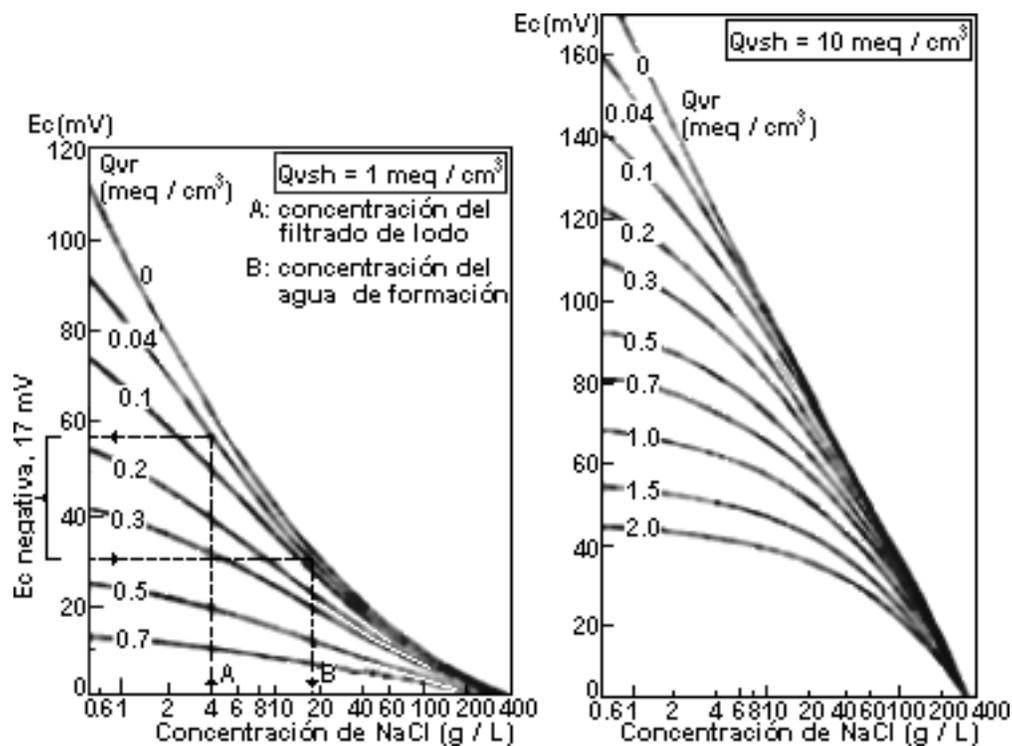


Figura 2.13: Gráficas de E_c vs. Concentración de $NaCl$, para $Q_{vsh} = 1 meq/cm^3$ (izq.), y para $Q_{vsh} = 10 meq/cm^3$ (der.).

Cuando se analizan los registros, debemos tener en cuenta el hecho de que en zonas que contienen aceite el valor efectivo de Q_v puede ser aumentado en un 20 a 30%, dependiendo

del valor de saturación residual de aceite [41]; esto es porque el efecto de la arcilla sobre las propiedades eléctricas de las rocas de yacimientos incrementa cuando la relación de arcilla al contenido de agua incrementa. Es probable, por lo tanto, que la saturación de hidrocarburos aumente también el efecto de la arcilla tanto sobre la resistividad como sobre el SP [22].

Tanto el SP como los fenómenos de resistividad en las formaciones arcillosas están relacionados con la capacidad de intercambio catiónico por unidad de volumen de poro (Q_v). La determinación química independiente de este parámetro es por lo tanto un medio para determinar el contenido efectivo de arcilla de las muestras de núcleos [22].

2.6.10 Saturación de agua

La saturación de agua S_w es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de formaciones y yacimientos petroleros, debido a que su valor nos indica tanto la fracción de hidrocarburos existentes en el mismo, así como el potencial productor de hidrocarburos en un yacimiento. La S_w se determina, para un nivel en particular, en forma directa con análisis de núcleos en el laboratorio, y de forma indirecta con modelos matemáticos aplicados de acuerdo con las condiciones y características petrofísicas específicas de cada formación. El evaluar un yacimiento para encontrar su saturación de agua y de hidrocarburos incluye conocer R_w , F , ϕ y R_t [39].

Todas las determinaciones de saturación de agua a partir de los registros de resistividad en formaciones limpias con porosidad intergranular homogénea y donde el agua es el único conductor de la electricidad se basan en la ecuación de Archie o variaciones de la misma [30]. Por el contrario, si existe arcilla en la formación la S_w aumenta porque la conductividad total C_t aumenta, debido a la conductividad proporcionada por la CEC de la arcilla (Figura 1.13), para una misma porosidad efectiva. Por lo tanto la ecuación de saturación de agua de Archie deberá modificarse o se deberá desarrollar un nuevo modelo para relacionar la resistividad de la roca con la saturación de agua en formaciones arcillosas, ya que ahora se tienen dos conductores de la electricidad: el agua de formación y la arcilla hidratada. El componente de conductividad asociado con la arcilla es independiente de la conductividad del agua.

A través de los años, los investigadores han propuesto varios modelos de interpretación para el cálculo de saturación de agua en arenas arcillosas, algunos de ellos se muestran en la Tabla 2.9. Estos modelos se basan en:

Modelo	Ecuación y comentarios
Formaciones limpias	
<i>Archie</i>	$S_w^n = \frac{R_o}{R_t} = \frac{F \cdot R_w}{R_t} = \frac{a \cdot R_w}{\phi^m \cdot R_t}$; en caso desconocido: $a = 1, m = 2, n = 2$. Funciona en yacimientos carbonatados o de arenas con porosidad moderadamente regular y es de menor exactitud para formaciones con fracturas o cavidades.
Formaciones arcillosas	
<i>Disperso</i>	$S_w = \left(\sqrt{\frac{0.8 R_w}{\phi_S^2 \cdot R_t} + \left(\frac{q}{2}\right)^2} - \left(\frac{q}{2}\right) \right) (1 - q)^{-1}$; $q = (\phi_S - \phi_N)$ Funciona en arenas con arcilla autógena, y también se aplica a lutita laminar.
<i>Simandoux</i>	$\frac{1}{R_t} = \frac{V_{sh}}{R_{sh}} \cdot S_w + \frac{1}{F \cdot R_w} \cdot S_w^n$; efecto de lutita: $\alpha = V_{sh}/R_{sh}$ Modelo V_{sh} aplicable a lutita dispersa o laminar [2]. Se basa en datos de 4 muestras de montmorillonita de ϕ constante. Es optimista aún cuando $\phi < 20\%$.
<i>Fertl y Hammack</i>	$S_w = \left(\frac{F \cdot R_w}{R_t} \right)^{1/2} - \frac{V_{sh} \cdot R_w}{0.4 \cdot \phi_e \cdot R_{sh}}$ Modelo V_{sh} . Calcula valores altos de S_w , subestimando el potencial de hidrocarburos de la formación. Un valor grande de V_{sh} , sobreestimaré este potencial.
<i>Poupon et. al</i>	$C_t = \frac{(1 - V_{sh}) \cdot C_w \cdot S_w^2}{F} + V_{sh} \cdot C_{sh}$ Es el modelo de lutita laminada. F se relaciona con los estratos de arena limpia y S_w , con el espacio poroso interconectado total de los mismos estratos.

Tabla 2.9: Correlaciones para el cálculo de la saturación de agua.

- Cantidad de lutita presente en una geometría específica dentro de una arena arcillosa. A estos modelos se les conoce como modelos V_{sh} ;
- Forma de distribución de las arcillas en el yacimiento (laminar, dispersa, estructural);
- Características específicas de la lutita, como su CEC o área superficial.

Es raro encontrar una cantidad significativa de mineral conductivo en una roca de un yacimiento potencial, cuando eso sucede la interpretación del registro debe tomar en cuenta dicha conductividad. Sin embargo las arcillas y lutitas no son raras, y contribuyen a la conductividad de la formación debido a la CEC que presentan. Los modelos V_{sh} usados para expresar la resistividad de la arena arcillosa ahora son generalmente considerados como incompletos o incorrectos; por lo tanto se deben utilizar con extrema precaución [5].

La manera en que la conductividad de los contraiones – exceso de conductividad proporcionado por la CEC – actúa en el espacio poroso afecta los cálculos de la conductividad total de la arena y la evaluación del cálculo de la saturación de agua. En general, a mayor CEC (Q_v) menor S_w . Con base en esto se propusieron dos modelos que incluyen a la CEC en el cálculo de la S_w : el modelo de Waxman – Smits y el de Dos Aguas.

2.7 Modelos para el cálculo de saturación de agua basados en la CEC

2.7.1 Modelo de Waxman – Smits

Reconociendo que los modelos V_{sh} tienen deficiencias y que los cationes de intercambio de la arcilla son los responsables del exceso de conductividad que presentan las formaciones arcillosas, en 1968 Waxman y Smits [46] introdujeron un modelo físico de conductividad que incorpora la CEC de la arcilla. Ellos y Hill y Milburn [22] demostraron que el comportamiento electroquímico de las arenas arcillosas se relaciona con la CEC del sedimento y con la Q_v de la roca.

De esta manera, Waxman y Smits propusieron una ecuación para arenas arcillosas que relaciona la conductividad eléctrica de una arena arcillosa saturada con agua, con la conductividad del agua, índice de resistividad, saturación de agua y capacidad de intercambio catiónico por unidad de volumen de poro de la roca. Este modelo se extiende también a arenas arcillosas saturadas con agua y aceite. Las ecuaciones de Waxman y Smits fueron desarrolladas para incluir el exceso de conductividad proporcionado por la CEC de las arcillas, con el fin de determinar valores más exactos y precisos de las propiedades petrofísicas que se pueden obtener de los registros eléctricos.

Para su investigación, Waxman y Smits realizaron mediciones de laboratorio para determinar la resistividad eléctrica y el potencial electroquímico en aproximadamente 315 núcleos, cubriendo una variedad grande de rocas sedimentarias y una amplia gama de concentraciones de solución de $NaCl$. Las muestras de arenas arcillosas fueron seleccionadas de tal manera que hubiera un amplio rango de variación tanto en la CEC como en la manera de distribución de la arcilla. El rango de los valores de Q_v se extendió desde 0 hasta 1.5 meq/mL. Los núcleos con valores de $0.3 \leq Q_v \leq 1.5$ son originarios del horizonte Terciario Inferior y contienen bastante montmorillonita pura como fracción de arcilla, principalmente rodeando los granos e intersticios. Los núcleos en los cuales $0 \leq Q_v \leq 0.5$ vinieron de un horizonte Eoceno y Albiano y contienen principalmente caolinita e illita; en estos núcleos, la arcilla se presenta alrededor de los granos, pero principalmente en láminas delgadas.

Debido a que los cationes de intercambio conducen una corriente eléctrica solamente

cuando están hidratados con agua, la contribución de las arcillas a la conductividad total de la roca no es medida cuantitativamente por la *CEC* por sí misma, pero sí por la *CEC* por unidad de volumen de fluido de poro, Q_v . Waxman y Smits tuvieron en cuenta esto; de esta manera, su modelo considera lo siguiente:

- Dos elementos de conductividad que actúan de forma independiente en el espacio poroso dando trayectorias de conducción paralelas: uno es el electrolito libre contenido en el volumen poroso de la roca, y el otro es el resultado de la contribución de la conductividad de los cationes de intercambio asociados con la arcilla;
- Una movilidad del catión de intercambio que incrementa a un valor máximo y constante con el incremento en la concentración del electrolito equilibrante;
- Constantes idénticas de conductividad geométrica, aplicables para la contribución tanto del electrolito libre como la conductancia del catión de intercambio en la arcilla, a la conductividad de la arena.

Considerando los elementos de conductividad en paralelo, el electrolito libre y los cationes de intercambio, se tiene la ecuación (2.7).

$$C_o = x \cdot C_e + y \cdot C_w \quad (2.7)$$

C_o : conductividad del núcleo saturado con salmuera, $mho\ cm^{-1}$,

C_e : conductividad de los cationes de intercambio de la arcilla, $mho\ cm^{-1}$,

C_w : conductividad del agua de formación en equilibrio, $mho\ cm^{-1}$,

x, y : constantes geométricas apropiadas.

Además, el modelo supone que la corriente eléctrica transportada por los contraiones asociados con la arcilla recorre la misma trayectoria tortuosa que la corriente que es atribuida a los iones en el agua de poro; de esta manera, la tortuosidad es la misma para todos los iones y los parámetros geométricos x y y pueden suponerse iguales. Se asume también que la solución electrolítica en el sistema poroso tiene la misma conductividad eléctrica que la solución en equilibrio. Por analogía con la idea de factor de resistividad de la formación para arenas limpias, se puede escribir:

$$x = y = \frac{1}{F^*} \quad (2.8)$$

donde F^* es el factor de resistividad de la formación de la arena arcillosa, el cual está relacionado con la porosidad interconectada total y es independiente de la salinidad del agua

de formación. F^* se relaciona con la porosidad de acuerdo con la relación de Archie:

$$F^* = \phi^{-m^*} \tag{2.9}$$

El exponente m^* de la ecuación (2.9) incrementa con la arcillosidad, alcanzando valores tan altos como 2.9 en lutitas. Esto sugeriría que la tortuosidad de las formaciones arcillosas es mucho más grande que la de las arenas limpias. Waxman y Smits reportaron un valor de 1.74 para arenas del Eoceno y 2.43 para arenas del Terciario Inferior.

Sustituyendo la ecuación (2.8) en la ecuación (2.7) se tiene:

$$C_o = \frac{1}{F^*} (C_e + C_w) \tag{2.10}$$

Para arenas limpias, $C_e = 0$ y F^* se reduce a F , el factor de formación usual definido como C_w/C_o o R_o/R_w .

Waxman y Smits ilustraron a $1/F^*$ como la pendiente de la porción de línea recta de la curva de conductividad del núcleo, C_o , vs conductividad del agua en equilibrio, C_w , ilustrada por las Figura 1.13 y Figura 2.14 (excepto para valores bajos de conductividad del agua en equilibrio). Puesto que C_e es constante sobre este rango de los valores de C_w , la pendiente de la porción de línea recta de la curva de conductividad es igual al recíproco del factor de formación $1/F^*$; la ordenada al origen \overline{BC} , obtenida por extrapolación de la porción de línea recta de la gráfica de conductividad al eje C_o , es igual a C_e/F^* , y el segmento de línea \overline{AB} es igual a C_e o $(\lambda_{Na}^e Q_v)/1000$.

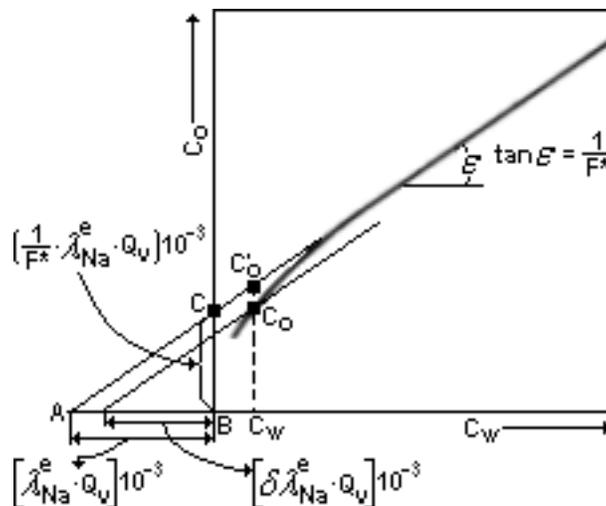


Figura 2.14: Conductividad del núcleo con $S_w = 100\%$ en función de la conductividad de la solución en equilibrio.

El aspecto más importante del modelo de Waxman – Smits, es que la conductividad

con la que contribuye la arcilla, es definida como el producto de la capacidad de intercambio catiónico volumétrica, Q_v , y la conductividad equivalente del contraíón, B . La conductividad de los iones de intercambio de la arcilla, C_e , está expresada entonces como:

$$C_e = B \cdot Q_v \quad (2.11)$$

B es la conductancia equivalente de los contraiones de la arcilla y sodio, está en función de la movilidad del contraíón y de la conductividad de la solución C_w . El coeficiente B a 25 °C, en unidades de $mho\ cm^2\ meq^{-1}$, está empíricamente expresado como [5, 46]:

$$B = 0.046 \left(1 - 0.6e^{C_w/0.013} \right) \quad (2.12)$$

La Figura 2.15 proporciona valores de B determinados experimentalmente por Waxman y Thomas para diferentes temperaturas [5]. Por otra parte, en términos de la resistividad del agua, B puede expresarse de la siguiente manera [30]:

$$B = 4.6 \left(1 - 0.6e^{-0.77/R_w} \right) \quad (2.13)$$

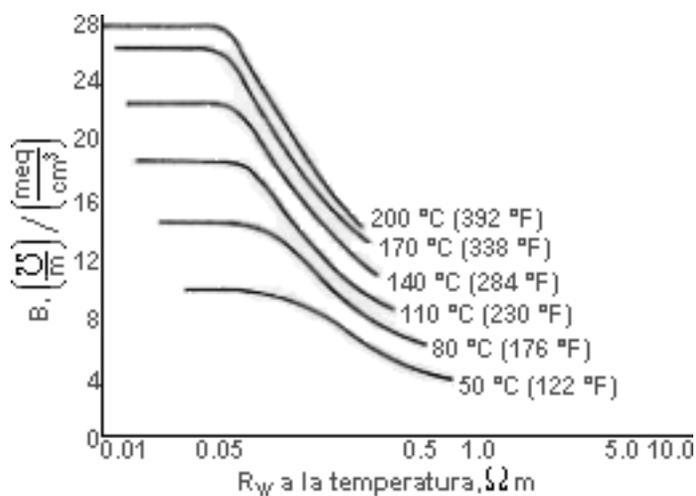


Figura 2.15: Conductancia equivalente de los contraiones, B , vs. resistividad de la salmuera en equilibrio a varias temperaturas.

El modelo de Waxman y Smits, ecuación (2.10), para arenas arcillosas saturadas con agua se vuelve entonces:

$$C_o = \frac{1}{F^*} \cdot (B \cdot Q_v + C_w) \quad (2.14)$$

En este caso, la conductividad efectiva del agua a una saturación del 100% se considera como:

$$C_{we} = C_w + B \cdot Q_v \quad (2.15)$$

- C_w : conductividad del agua libre dentro del poro, mho/m ,
 B : conductividad específica de los contraiones, $(mho/m)(meq/cm^3)$,
 Q_v : CEC, meq por unidad de volumen de fluido de poro.

En el caso de formaciones productoras de hidrocarburos, se tiene $S_w < 1$ y desplazamiento del agua libre, el volumen de fluido de poro disponible para hidratar los cationes de intercambio es reducido; entonces se considera que la concentración de los contraiones asociados con la arcilla aumenta en el agua de poro remanente y la S_w disminuye. Esto quiere decir que a mayor CEC (Q_v) menor S_w . Esta concentración Q'_v se relaciona con Q_v y S_w :

$$Q'_v = \frac{CEC}{V_p \cdot S_w} = \frac{Q_v}{S_w} \quad (2.16)$$

- Q'_v : concentración efectiva de los iones de intercambio cuando $S_o > 0$,
 V_p : volumen de poros, cm^3/g .

Se asume que la movilidad de los iones de intercambio no es afectada por el reemplazo parcial del agua; entonces la conductividad de los contraiones está dada por BQ_v/S_w ($mho\ cm^{-1}$), y la conductividad de una formación areno – arcillosa que contiene agua e hidrocarburos puede ser descrita con una ecuación análoga a la ecuación (2.15) para arenas saturadas con agua. Por lo tanto, la ecuación de conductividad de Waxman – Smits para formaciones arcillosas productoras de hidrocarburos es:

$$C_t = \frac{1}{G^*} \left(C_w + \frac{B \cdot Q_v}{S_w} \right) \quad (2.17)$$

C_t es la conductividad de la arena parcialmente saturada con agua, y G^* es un factor geométrico el cual es una función de la porosidad, saturación de agua y geometría de poro, pero independiente del contenido de arcilla (Q_v). Se supone que G^* incrementa cuando S_w disminuye puesto que el espacio poroso saturado con agua disminuye. El factor geométrico G^* está definido como:

$$\frac{1}{G^*} = \frac{S_w^n}{F^*} \quad (2.18)$$

Para arenas limpias F^* y G^* se reducen a:

$$F = \frac{C_w}{C_o} = \frac{R_o}{R_w} \quad (2.19) \qquad G = \frac{C_w}{C_t} = \frac{R_t}{R_w} \quad (2.20)$$

Considerando la ecuación de saturación de Archie para yacimientos y formaciones limpias:

$$\frac{F^*}{G^*} = \frac{R_o}{R_t} = S_w^{n^*} \quad (2.21)$$

donde n^* es el exponente de saturación para formaciones arcillosas en el modelo de Waxman – Smits. El valor de n^* debe variar con el tipo de roca, pero es independiente de Q_v ; sin embargo, en ausencia de datos se puede utilizar $n^* = 2$.

Sustituyendo valores de G^* de la ecuación (2.21) en la ecuación (2.17) resulta que la conductividad total dada por la ecuación de Waxman y Smits es:

$$C_t = \frac{S_w^n}{F} \left(C_w + \frac{B \cdot Q_v}{S_w^{n-1}} \right) \quad (2.22)$$

S_w está relacionada con el espacio poroso interconectado total.

La ecuación para arenas arcillosas saturadas con agua y con aceite del modelo de Waxman Smits, también se puede escribir en términos de resistividades como:

$$\frac{1}{R_t} = \frac{S_w^n}{F} \left(\frac{1}{R_w} + \frac{B \cdot Q_v}{S_w^{n-1}} \right) \quad (2.23)$$

La conductividad efectiva del agua está dada por:

$$C_{we} = C_w + \frac{B \cdot Q_v}{S_w} \quad (2.24)$$

El modelo de Waxman – Smits es muy confiable debido a su simplicidad y fundamento experimental; generalmente predice mayores estimaciones del aceite in – situ que las que son obtenidas a partir de relaciones de arenas usualmente limpias (cuando se usa la ecuación de Archie).

Las pruebas de conductividades C_o/C_w , especialmente utilizadas para núcleos provenientes de formaciones arcillosas laminadas, son excelentes para la medición del factor BQ_v en las ecuaciones de Waxman – Smits. De lo anterior es de gran importancia en el análisis de registros eléctricos para arenas arcillosas, incluir a la *CEC* como un parámetro de cálculo.

2.7.2 Modelo de Dos Aguas

En el tiempo en que se desarrolló y presentó el modelo de Waxman – Smits no se disponía de una medición continua de la *CEC* de la roca in situ, como resultado surge el modelo de Dos Aguas. Este modelo se basa en tres premisas:

- La conductividad de la arcilla se debe a su *CEC*;
- La *CEC* de arcillas puras es proporcional al área superficial de la arcilla (ver Figura 2.7);

- En soluciones salinas, los aniones se excluyen de una capa de agua ligada a la arcilla.

En el modelo de Dos Aguas, se considera que la arcilla consiste en dos componentes, agua ligada y minerales de arcilla. Como los minerales de arcilla (coloides secos) se consideran eléctricamente inertes, pueden tratarse como otros minerales; así que la conductividad de la arcilla proviene solamente de la conductividad del agua ligada que se supone es independiente del tipo de arcilla (del segundo postulado que se mencionó). Además la conductividad de la arcilla es proporcional al volumen de agua ligada que está en contacto con la superficie de los granos de arcilla.

En este modelo también se considera que la conducción de los contraiones se restringirá al agua ligada donde éstos residen y la conducción del electrolito normal se asociará al agua libre, puesto que los aniones de Cl^- se excluyen de la parte impregnada y solamente están presentes los cationes requeridos para balancear la carga negativa sobre la superficie de arcilla. Esto usualmente causa que el agua ligada a la arcilla sea menos salada que el agua en la arena asociada, por esta razón el nombre de “Dos Aguas”. En consecuencia, se supone que la conductividad de una formación arcillosa se comporta como la de una formación limpia de la misma porosidad, de conductividad efectiva C_{we} , y que contiene dos tipos de agua: agua ligada a la arcilla y agua libre.

Agua ligada a la arcilla

Esta agua asociada con las lutitas tiene conductividad C_b , y ocupa una fracción del espacio poroso que es S_b . La saturación del agua ligada S_b puede expresarse como:

$$S_b = \frac{\gamma_c(n)}{\gamma(n)} \cdot v_Q \cdot Q_v \quad (2.25)$$

$\gamma_c(n)$: salinidad crítica del agua,

$\gamma(n)$: salinidad del agua a condiciones de yacimiento,

Q_v : CEC por unidad de volumen de poros de la roca.

$$v_Q = \frac{A_v \cdot x_H}{Q_v} \quad (2.26)$$

A_v : área superficial de la arcilla por unidad de volumen poroso,

x_H : espesor de la doble capa.

Debido a que el agua ligada contiene todos los contraiones, su concentración es igual a Q_v/S_b , y la conductividad aparente del agua ligada, C_b , puede ser expresada de acuerdo con la

ecuación (2.11) como:

$$C_b = \frac{B \cdot Q_v}{S_b} = \frac{\gamma_c(n)}{\gamma(n)} \cdot v_Q \cdot B \quad (2.27)$$

Agua libre

Esta agua es libre de la superficie de arcilla, tiene conductividad C_w , ocupa la fracción del espacio de poro remanente. Se llama así para distinguirla del agua ligada; pero esta terminología no implica productividad ya que también incluye al agua de formación irreductible. Considerando que S_{wt} es la saturación total de agua en fracción de volumen de la porosidad total, ϕ_t ; la saturación del agua libre $1 - S_b$ está expresada como:

$$S_{wt} - S_b = S_{wt} - \frac{\gamma_c(n)}{\gamma(n)} \cdot v_Q \cdot Q_v \quad (2.28)$$

Suponiendo que los contraiones y los iones de sal del agua libre recorren la misma trayectoria tortuosa, la formación 100% saturada con agua se comporta como si tuviera un agua de conductividad efectiva C_{we} , como se indica en la ecuación (2.29):

$$C_{we} = C_w (1 - S_b) + C_b \cdot S_b \quad (2.29)$$

Esquemáticamente, las formaciones arcillosas con $Sw = 100\%$ se consideran con el modelo de Dos Aguas como se ilustra en la Figura 2.16.

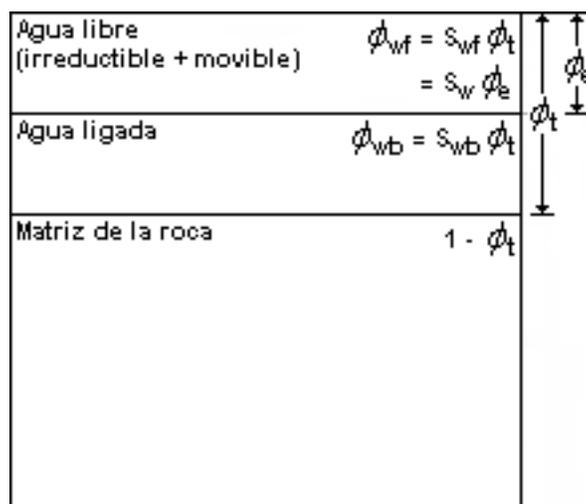


Figura 2.16: Modelo de Dos Aguas de una formación arcillosa saturada al 100% con agua.

En el caso de las formaciones arcillosas que contienen hidrocarburos, éstos desplazan solamente el agua libre. Cuando esto sucede, una cantidad relativa de agua impregnada y de libre se intercambian dando una conductividad efectiva del agua en el canal de poro como sigue:

$$C_{we} = C_w \left(1 - \frac{S_b}{S_{wt}}\right) + \left(\frac{C_b \cdot S_b}{S_{wt}}\right) \quad (2.30)$$

Para la mayoría de las rocas (excepto para minerales conductivos como la piritita que no puede tratarse de esta manera) sólo es necesario considerar la parte porosa al discutir las propiedades eléctricas y se trata de acuerdo con la ecuación de la saturación de agua de Archie. La conductividad en la arena con hidrocarburos es:

$$C_t = (S_{wt} \cdot \phi_t)^2 \left[C_w \left(1 - \frac{S_b}{S_{wt}}\right) + \left(\frac{C_b \cdot S_b}{S_{wt}}\right) \right] \quad (2.31)$$

Como la conductividad de los contraiones, BQ_v , se restringe a la fracción del espacio poroso WQ_v , el modelo predice que la conductividad del agua impregnada C_b será el cociente:

$$C_b = \frac{B}{W} \quad (2.32)$$

Considerando que $S_b = WQ_v$, donde W es el volumen de agua ligada, la ecuación de conductividad se convierte en:

$$C_t = (S_{wt} \cdot \phi_t)^2 \left[C_w \left(1 - \frac{W \cdot Q_v}{S_{wt}}\right) + \frac{B \cdot Q_v}{S_{wt}} \right] \quad (2.33)$$

C_t : conductividad de la formación no invadida,

S_{wt} : fracción del espacio poroso total que contiene agua.

La ecuación (2.33) representa la relación del modelo de Dos Aguas para el cálculo de la saturación de agua. La Figura 2.17 muestra la división de una arena arcillosa con hidrocarburos, según el modelo de Dos Aguas. La matriz de la roca está compuesta de partículas de arena, sedimentos y partículas de arcilla seca. El fluido está compuesto de agua impregnada, agua libre e hidrocarburos [2].

La porosidad total se designa como ϕ_t y la porosidad efectiva como ϕ_e , la cual se puede expresar como: $\phi_e = \phi_t(1 - S_b)$, donde S_b es la fracción del espacio poroso. La fracción volumétrica de hidrocarburos es: $\phi_h = \phi_t(1 - S_{wt})$.

Debe observarse que ϕ_t y S_{wt} se refieren al volumen total de los poros saturados con agua ligada y agua libre. S_{wt} es una cantidad difícil de determinar en la interpretación de arenas arcillosas; esto se debe a que la carga de los contraiones asociada con la arcilla, en otras palabras la CEC, aumenta la conductividad eléctrica. Esto toma la forma de cationes que migran de un sitio a otro cuando se impone un campo eléctrico [2].

Para poder evaluar una formación arcillosa con el modelo de Dos Aguas deben determinarse cuatro parámetros que son C_w (o R_w), C_b (o R_b), ϕ_t , y S_b . Para determinar exactamente

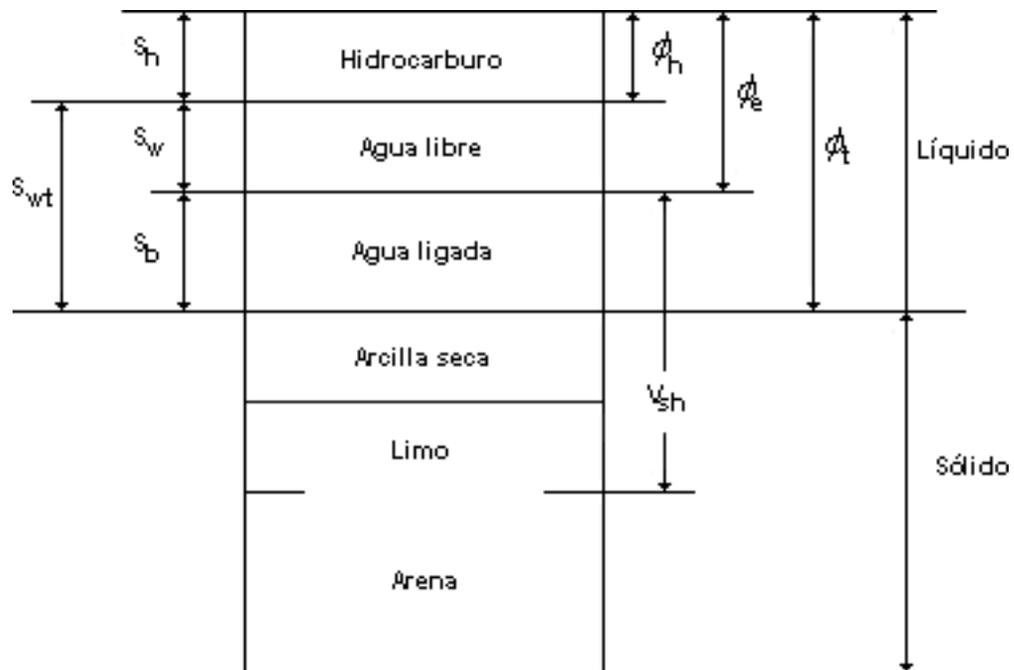


Figura 2.17: Esquema de la división de una arena arcillosa saturada con agua e hidrocarburos en el modelo de Dos Aguas.

a S_b , se requiere de una medida directa de Q_v obtenida en el laboratorio.

Capítulo 3

Fundamentos de la Capacidad de Intercambio Catiónico

3.1 Introducción

Las propiedades eléctricas y magnéticas que presentan las arcillas se deben a la distribución de sus cargas eléctricas en su estructura cristalina (ver Figura 2.4 y Figura 2.5). Cuando la arcilla está en contacto con una solución salina, en la que se tienen presentes cationes ($C+$) y aniones ($A-$), se origina una interacción, por ejemplo, para neutralizar la carga negativa interactúa con un catión. Este desequilibrio de cargas, causa la sustitución en su estructura cristalina, principalmente de sus átomos de Al o de Si , por Mg u otros cationes de menor valencia.

A este comportamiento de sustituir a un elemento de su estructura cristalina por otro que se encuentre en solución acuosa ($C+$), se le denomina Capacidad de Intercambio Catiónico. Este fenómeno está impulsado por el hecho de que el catión original no es tan compatible al sitio cargado negativamente, como la nueva especie de carga positiva, recién introducida.

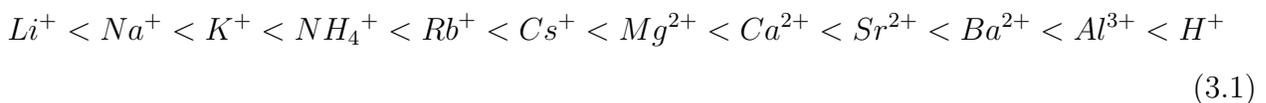
La CEC es una propiedad fundamental de las arcillas que indica la medida de los cationes que puede retener e intercambiar una superficie arcillosa; esta medida es igual a la carga eléctrica superficial que presentan los minerales arcillosos, y es responsable del exceso de conductividad en las formaciones arcillosas. Este exceso está representado en el yacimiento por los contraiones que permanecen en una capa de agua impregnada en la arcilla (agua ligada a la arcilla). Existen varios mecanismos generadores de cargas negativas en las arcillas, así como diversas teorías que explican el intercambio catiónico entre el agua de formación y la arcilla.

3.2 Cationes de intercambio

Definición 16 *Un catión de intercambio (catión compensador, contraión de la arcilla, contador de iones, o catión de balance de la superficie arcillosa) es aquel ión positivo que existe en la red de algunos minerales arcillosos y que tiene la propiedad de ser fácilmente reemplazado por otro catión de una solución acuosa, cuando la arcilla está en contacto con esa solución.*

Los cationes de intercambio son los cationes del agua de formación, principalmente sodio (Na^+) ya que está en mayor proporción en este electrolito. Los cationes intercambiables pueden ser reemplazados solamente por otros cationes, ellos no se mueven libremente por sí mismos en la solución. Además, algunos de estos cationes se encuentran en un plano paralelo a poca distancia (en nm) de la superficie arcillosa; mientras que otros cationes se encuentran en una zona lejos de la superficie arcillosa donde va disminuyendo su concentración.

El poder de reemplazo de un catión por otro depende de su tipo y concentración relativa. En el espacio interlamilar, los iones adsorbidos de bajo radio iónico están más fuertemente adsorbidos que los de mayor radio. Si se ordenan en función de su poder de adsorción se tiene la siguiente serie catiónica, también llamada serie liotrópica ó serie de Hofmeister [5, 26, 31]:

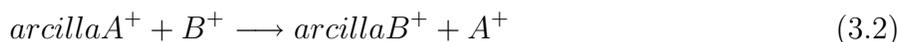


Esta serie indica que el hidrógeno reemplazará al aluminio, éste al bario, el bario reemplazará al estroncio, y así sucesivamente; como puede observarse, los iones con valencias más altas son los que se adsorben preferentemente. Es necesario resaltar que el hidrógeno es adsorbido más fuertemente que los iones con mayor valencia, debido a la polaridad del agua, por eso el pH tiene una gran influencia en la CEC . La secuencia de reemplazo en la serie catiónica anterior es cualitativa. La verdadera secuencia de reemplazo depende débilmente del tipo de arcilla y fuertemente de la composición total del fluido que está en contacto con la arcilla; es decir, depende de la composición del agua de formación.

Los cationes de intercambio más comunes en minerales arcillosos son Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , Na^+ y NH_4^+ . Las uniones entre los sitios de intercambio y los cationes son químicas, pero éstas son fácilmente reversibles. Durante las reacciones de intercambio catiónico los cationes más hidratables son reemplazados por otros menos hidratables [31].

Al medir la cantidad de cationes libres o del reemplazado, indirectamente se tiene una medida de la carga negativa sobre la capa; es decir, de su capacidad para intercambiar cationes

(CEC). De esta manera, el intercambio catiónico de la arcilla [31] puede escribirse por la reacción (3.2):



Donde B^+ representa el catión a intercambiar, la facilidad con que progresa la reacción en la dirección requerida viene regida por la fuerza relativa de adsorción de los cationes, como lo muestra la serie de Hofmeister en la ecuación (3.1).

3.3 Mecanismos generadores de cargas negativas en las arcillas

Las partículas de arcilla presentan una carga neta negativa en su superficie, ésta es el resultado de las sustituciones atómicas isomórficas en su estructura, de cadenas no compensadas y bordes rotos de las redes arcillosas, y de la disociación de grupos funcionales orgánicos y ácidos. Estas cargas negativas, las cuales atraen contraiones formando un complejo de intercambio, pueden ser esquemáticamente divididas en:

Cargas permanentes o fijas Estas cargas son originadas por la sustitución atómica isomórfica en la estructura arcillosa. Son independientes del pH , de la valencia, de la naturaleza del contraión, del nivel de electrolitos (composición del agua de formación), de la interacción agua – arcilla o de la actividad iónica del medio. Representan el 80% de la carga neta de la partícula arcillosa. Las arcillas que presentan este tipo de carga son principalmente la clorita, la illita y la montmorillonita.

Cargas variables Estas cargas son originadas por enlaces insaturados o reacciones de hidrólisis en los bordes y superficies externas del cristal de arcilla químicamente activos (bordes rotos), y por la disociación de grupos funcionales (hidróxilos, hidrógenos, óxidos, óxidos hídricos y materia orgánica) accesibles en las aristas y superficies externas de las arcillas. Dependen estrechamente del pH , de la valencia, fuerza iónica, naturaleza del contraión y anión asociado con el catión índice, de la concentración, temperatura, interacción agua – arcilla, y actividad iónica del medio (polímeros y complejos que se puedan formar). Representan el 20% de la carga total de la lámina arcillosa. La arcilla que presenta este tipo de carga es principalmente la caolinita.

Estos mecanismos explican el intercambio iónico, que es el fundamento de la *CEC*, y se describen a continuación.

3.3.1 Sustituciones atómicas isomórficas dentro de la red del mineral de arcilla

Este mecanismo consiste en la sustitución de un ión por otro y ocurre dentro de la estructura laminar de la arcilla. Puede originarse durante el proceso de diagénesis cuando el ión “equivocado” se incorpora en los sitios de la estructura arcillosa. Se llama así porque la morfología del mineral no se altera.

Al sustituir un ión de valencia mayor por uno de menor valencia, por ejemplo Si^{4+} por Al^{3+} en las arcillas 1 : 1, se dejará un exceso de carga negativa dentro de la estructura de la red arcillosa. Esta carga estará fija dentro de la estructura y no será alterada por cambios en la composición de la solución. Sustituciones similares, tales como la de Al^{3+} por Fe^{2+} o Mg^{2+} en las arcillas 2 : 1, también dejarán un exceso de carga negativa dentro de la estructura.

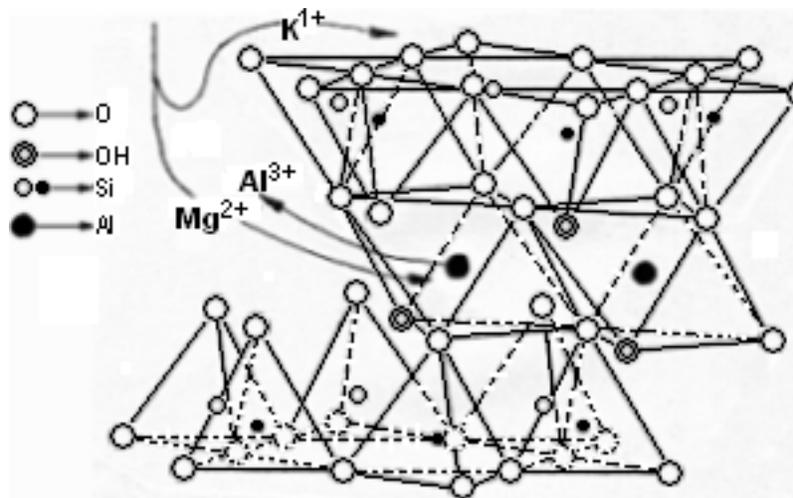


Figura 3.1: Mecanismo de sustituciones atómicas.

Como se observa en la Figura 3.1, el aluminio (Al^{3+}) abandona la estructura del mineral y al ser sustituido por un magnesio (Mg^{2+}) se crea un déficit de carga que atrae a un catión monovalente el cual queda en posición de cambio. Este mecanismo predomina en las illitas y montmorillonitas.

3.3.2 Mecanismo de uniones rotas

También se le conoce como mecanismo de “bordes rotos”, existencia de bordes, superficies descompensadas, o ruptura de la adhesión en los bordes de la estructura. Estos enlaces rotos o dislocaciones a lo largo de las caras de cristal generan cargas positivas. Los enlaces son saturados en los bordes y superficies externas.

La siguiente figura explica el mecanismo de uniones rotas. En la Figura 3.2a), las superficies de los minerales son áreas de desequilibrios eléctricos; es decir, un ión del interior del mineral se encuentra equilibrado, pero un ión del borde no lo estará al no estar completamente rodeado de iones del signo contrario. Por ejemplo, si fracturamos un mineral del tipo de la caolinita se creará un déficit en la superficie de la fractura. Este déficit atrae a iones para neutralizar y quedan en posición de cambio, como se muestra en la Figura 3.2b).

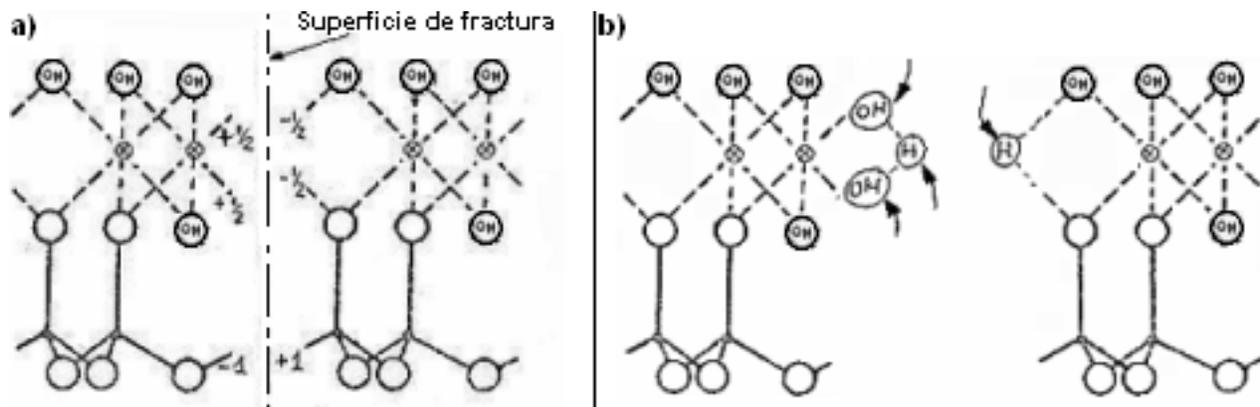


Figura 3.2: Mecanismo de uniones rotas: a) Antes de la fractura del mineral arcilloso; b) Después de la fractura del mineral.

El mecanismo de uniones rotas predomina en las cloritas y caolinitas. Se ha sugerido que las franjas rotas alrededor de los bordes de los cristales de caolinitas y cloritas dan lugar a las cargas negativas insatisfechas en estos dos tipos de minerales; estas cargas necesitan ser compensadas con cationes que experimentan sustitución limitada [5].

3.3.3 Disociación de los grupos hidróxilo de las capas basales

Este mecanismo se refiere a la disociación de los grupos hidróxilos (OH^-) accesibles de las arcillas; es decir, la disociación de los OH^- ocurre en las aristas y superficies externas de las arcillas. Este mecanismo es muy importante en las caolinitas, ya que en éstas la carga eléctrica se localiza únicamente en los bordes del cristal. La disociación de los OH^- de las láminas de

arcilla atrae moléculas de agua, formando una capa que atrae a los cationes, como el potasio en la Figura 3.3.

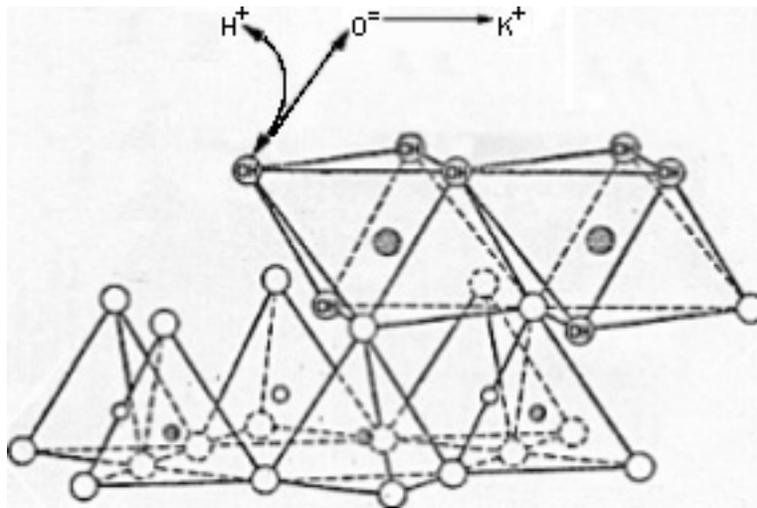


Figura 3.3: Mecanismo de disociación de los grupos OH^- .

3.4 Teorías del intercambio iónico

Definición 17 *Se define como intercambio iónico a los procesos dinámicos reversibles que se desarrollan en la superficie de las partículas de arcilla (fase sólida) por los cuales éstas adsorben iones del agua de formación (fase líquida) liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose un equilibrio entre ambas fases.*

En los procesos del intercambio iónico se aceptan las siguientes generalizaciones [17]:

- Las partículas coloidales (como las arcillas) están cargadas negativamente;
- Estas partículas tienen una densidad de carga que multiplicada por la superficie específica es igual a la *CEC*;
- Los cationes intercambiables neutralizan la carga negativa, localizándose en la superficie o cerca de ella;
- Se considera que el proceso de intercambio iónico es estrictamente reversible.

Las causas que originan el intercambio iónico son los desequilibrios eléctricos de las partículas arcillosas; estos desequilibrios se explicaron anteriormente con los mecanismos de generación de cargas negativas y de intercambio iónico en las arcillas. Los mecanismos del intercambio iónico son las bases que dan lugar al desarrollo de diversas teorías que explican y

complementan el fenómeno de la *CEC*. Estas teorías son compatibles y simplemente se tratan de enfoques distintos [49]:

- Teoría de la red cristalina. Enfoque de iones débilmente retenidos,
- Teoría de la membrana semipermeable. Enfoque de diferentes concentraciones,
- Teoría de la doble capa eléctrica difusa. Enfoque de desequilibrios eléctricos.

3.4.1 Teoría de la red cristalina

Esta teoría considera a las partículas de los minerales de arcilla como sólidos iónicos, en los cuales hay cargas positivas y negativas, con interacciones de Coulomb entre iones y cristal. Los contraiones de los bordes de las arcillas están débilmente retenidos por lo que pueden abandonar la estructura y cambiarse con los cationes presentes en el agua salada de la formación. La facilidad con que se lleva a cabo el intercambio de iones depende de [31]:

- Concentración del ión a intercambiar,
- Naturaleza de las fuerzas originadas,
- Carga y tamaño relativo de los iones,
- Forma de acceso de los iones a la estructura.

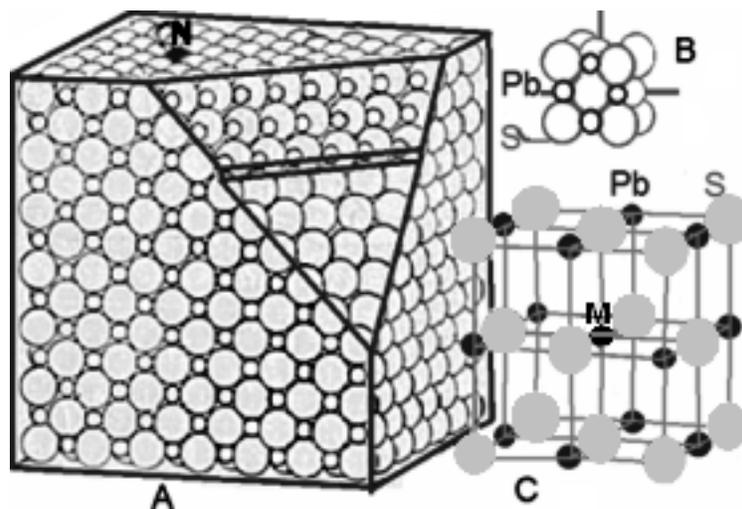


Figura 3.4: Teoría de la red cristalina.

La teoría de la red cristalina se explica con la Figura 3.4. En esta figura, la estructura de un mineral (*A*) está constituida por un empaquetamiento de átomos, iones o moléculas, con determinados modelos de repetición (*B* y *C*). Cualquier ión del interior de la estructura (ión *M*

de la Figura C) está completamente rodeado de iones de signo contrario con una determinada coordinación, de manera que su carga está compensada y el material es eléctricamente neutro.

Ahora bien, los iones situados en la superficie se encuentran desequilibrados eléctricamente al no estar rodeados por todos sus lados por otros iones (el ión N de la Figura A) se encuentra coordinado a iones por la parte inferior, pero carece de coordinación por su parte superior). Estos iones de la superficie se encontrarán más débilmente retenidos y pueden intercambiarse con los del electrolito^A.

3.4.2 Teoría de la membrana semipermeable

En esta teoría la interfase agua – arcilla actúa como una membrana semipermeable que deja pasar a los iones de la solución electrolítica y a los adsorbidos en la superficie de las partículas sólidas; pero no a los situados en el interior del mineral de arcilla. Ésto se puede observar en la Figura 3.5.

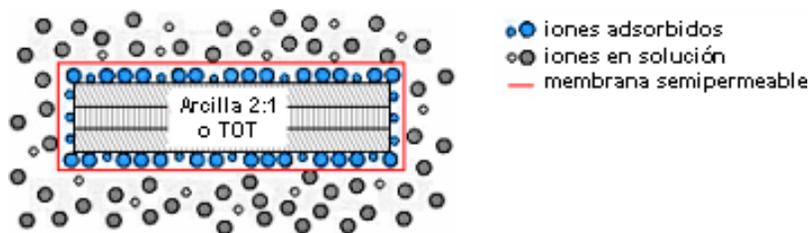


Figura 3.5: Teoría de la membrana semipermeable.

Esta membrana semipermeable separa dos soluciones electrolíticas de diferente concentración: el agua que pasa a través de una membrana semipermeable es de menor concentración que la que permanece en la lutita o arcilla. Como esta membrana está cargada eléctricamente los iones (cationes y aniones) se difunden a través de ella; los contraiones (cationes asociados a la superficie de la arcilla) se difunden a un ritmo más rápido que los coiones (los aniones de la solución). Las lutitas y arcillas son membranas semipermeables de tipo catiónico ya que permiten el paso de los cationes como el sodio (Na^+), pero no de aniones, tales como el cloro (Cl^-). Las arenas arcillosas se comportan como membranas de intercambio catiónico cuya eficiencia eléctrica aumenta con el contenido de arcillas. La eficiencia de membrana de estas arenas es función solamente del valor de la CEC volumétrica (Q_v) y las respectivas concentraciones de sal de las dos soluciones forman el contacto de líquido en

^ABerry y Mason, 1966. Mineralogía. Ed. Aguilar. Citado por [49].

la arena. El concepto de la membrana semipermeable da lugar a la definición del potencial de membrana:

Definición 18 *El potencial de membrana, E_p , es la fuerza electromagnética (o la diferencia en el potencial eléctrico que influye en el movimiento de iones) generada a través de una membrana selectiva de iones (la membrana semipermeable) cuando dos soluciones electrolíticas (de un lado y otro de la membrana) de diferentes salinidades entran en contacto debido generalmente a las movilidades de los diferentes cationes y aniones [41].*

Las movilidades de estas especies generalmente dependen de la concentración del electrolito y pueden ser influenciadas por la naturaleza de las membranas, como es el caso de las lutitas y arenas arcillosas (o calizas arcillosas). Se considera que las especies móviles se dividen en dos partes: una parte consiste en contraiones, y la otra – llamada fase aparente – contiene todas las otras especies móviles; es decir agua, iones cloruro y aquellos iones sodio que no son contraiones. El transporte relativo de los cationes y aniones cambia solamente debido a la presencia de contraiones al agua de poro; la cantidad de esos contraiones, que compensa la carga de las paredes, es idéntica a Q_v [41].

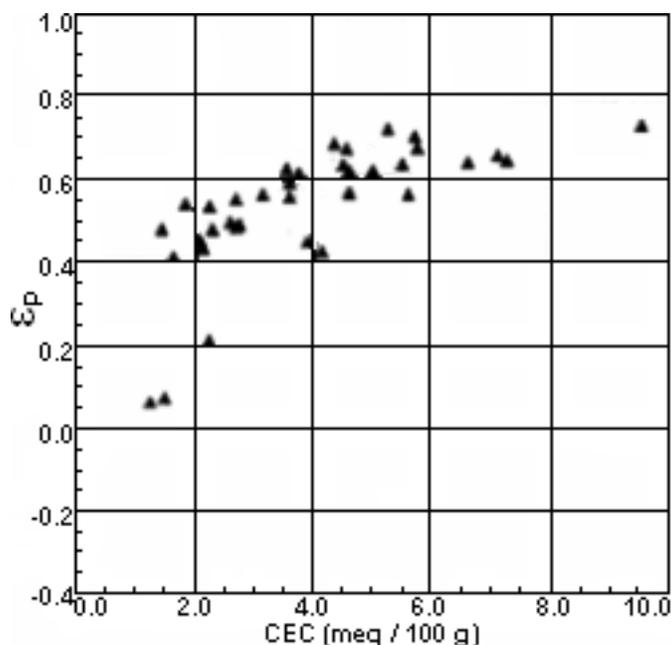


Figura 3.6: Relación del potencial de membrana vs CEC .

Smits obtuvo una relación entre Q_v (CEC) y el potencial de membrana medido a través de las arenas arcillosas. En la Figura 3.6 se muestra una gráfica de los potenciales de membrana contra la CEC determinada en muestras desagregadas; en ella se observa que los valores de E_p se estabilizan cuando la CEC aumenta [23, 41].

Cuando la ecuación de Waxman – Smits se utiliza en lutitas o en otras zonas con altos valores de Q_v , a veces se calculan saturaciones de agua mayores de 100%. Este es el resultado de una sobrecompensación para el exceso de conductividad de los contraiones de arcilla. Puesto que los valores de potencial de membrana E_p se estabilizan después de un punto, este error no se observa en la interpretación de los registros [23].

El comportamiento del potencial de la arena arcillosa puede aproximarse al comportamiento del potencial de la lutita para soluciones de altas resistividades [22].

3.4.3 Teoría de la doble capa eléctrica

Cuando la arcilla se encuentra en contacto con el agua de formación, su carga negativa atrae un exceso de cationes, normalmente Na^+ junto con sus moléculas de agua de hidratación, en una región cercana a la interfase. Esos cationes de Na^+ provenientes de la salmuera pueden intercambiarse con los contraiones de la superficie de la arcilla, y originar una doble capa de cargas eléctricas alrededor de la partícula de arcilla, en el sistema agua – arcilla; lo que contribuye a la conductividad de la formación.

Los O^{2-} y los OH^- de las láminas de arcilla atraen moléculas de agua y forman una capa que atrae los cationes, los cuales a su vez atraen mas aniones pero mas débilmente enlazados [54]. Cada tipo de catión intercambiable se puede encontrar estrechamente ligado a la superficie arcillosa, o disociado de la misma como parte de los cationes presentes en el agua de formación. Debido a la carga netamente negativa de la superficie arcillosa, la concentración de estos cationes (contraiones) es mayor cerca de la superficie y disminuye exponencialmente en la mayor parte de la solución, en la zona libre del efecto de la interfase agua – arcilla; mientras tanto la concentración de aniones (coiones) es cercana a cero en la proximidad de la superficie arcillosa y aumenta gradualmente hasta equilibrarse con la concentración de los aniones en la solución libre. Lo anterior nos lleva a la definición de la doble capa eléctrica en las arcillas.

Definición 19 *La doble capa eléctrica es una región que existe entre una partícula de arcilla y el agua de formación, y tiene una distribución particular de iones: la concentración de los contraiones es mayor cerca de la superficie arcillosa y disminuye hasta equilibrarse con la concentración de los cationes en el agua libre del efecto de la interfase agua – arcilla.*

La doble capa eléctrica se origina entre el desbalance negativo de la superficie arcillosa y los cationes de agua que rodean el cristal de la arcilla. Los contraiones balancean la carga

negativa de la arcilla por lo que su concentración es mayor cerca de la interfase, presentando una densidad de carga que va de mayor desde la superficie arcillosa hasta menor en la solución libre en equilibrio. Esta doble capa eléctrica se extiende por todo el volumen y entre las capas que constituyen el mineral arcilloso.

La superficie negativa de la arcilla aloja a los contraiones adsorbidos, creando sitios de intercambio, con lo que la arcilla poseerá cierto valor de *CEC* que varía según el *pH* del agua de formación y el potencial eléctrico de los aniones en la solución^B. Entre más sitios de intercambio tenga la arcilla su valor de *CEC* será mayor y como se requieren más contraiones para balancear la carga negativa en esos sitios, entonces la doble capa eléctrica estará presente en todos los lugares (superficies externas e internas) donde la arcilla presente el fenómeno de la *CEC*. Además de la presencia de los sitios de intercambio en las arcillas, los factores que condicionan la presencia de la doble capa son la polaridad de las moléculas de agua, los mecanismos que generan las cargas negativas en las arcillas y la concentración de iones de la suspensión agua – arcilla.

La doble capa eléctrica también puede considerarse como una diferencia de potencial entre dos fases de diferente constitución química, una fase sólida y una fase líquida, que además va acompañada de una separación de carga, una cara de la interfase se carga positivamente y la otra negativamente. La teoría admite que carga del sólido es fija y que éste se mantiene en contacto con un electrolito de signo contrario. Los iones que están muy cerca del sólido son inmóviles y a medida que están más alejados tienen mayor movilidad que se aproxima a la de los iones en la solución libre de la influencia de la interfase sólido – líquido.

De esta manera se forman dos capas: una capa fija y una difusa. La **capa fija** es una capa eléctrica rígida en la fase sólida, es adyacente a la superficie del mineral y está constituida por los iones adsorbidos de la solución en contacto; también se incluyen en esta capa algunos iones de signo contrario, compensadores. La **capa difusa** tiene una carga distinta a la de la capa fija porque en ella existen mayor número de cargas de signo opuesto. En la Figura 3.7 se muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide (arcilla), y la distribución iónica en la doble capa eléctrica.

Entre la arcilla y el agua salada del yacimiento existe una diferencia de potencial que atrae a los iones del agua creando entonces una doble capa eléctrica constituida por los iones

^BSposito (1984), citado por [35].

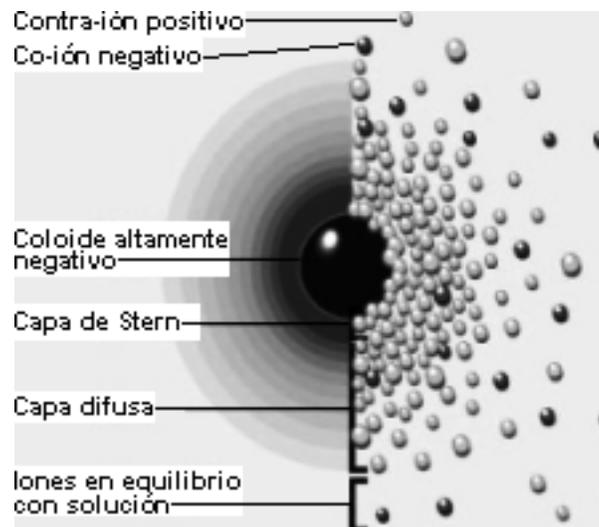


Figura 3.7: Esquema de la doble capa de acuerdo con el cambio en la densidad de carga (izquierda) y con la distribución de cationes y aniones (derecha).

de la arcilla – capa fija – y los atraídos de la solución acuosa – capa difusa. En este sistema, la cara cargada negativamente es la superficie de la arcilla y la cara cargada positivamente es la constituida por los cationes intercambiables y los cationes del agua salada. Como ya lo habíamos mencionado, los iones que adsorben las partículas de arcilla cuando están en contacto con una salmuera de $NaCl$ serán los iones Na principalmente; algunos iones positivos de Na son retenidos en la capa fija, pero la carga neta de esta capa será negativa. La representación esquemática de la doble capa en una partícula de arcilla la podemos observar en la Figura 3.8.

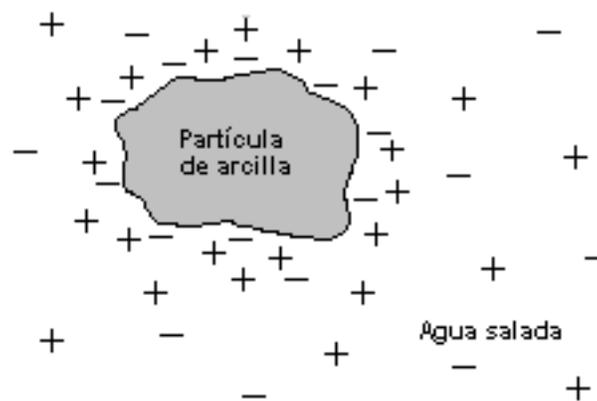


Figura 3.8: Representación esquemática de la doble capa en un sistema arcilla – agua salada.

La distribución de iones en la doble capa origina potenciales eléctricos relativos a la solución, como se muestra en la Figura 3.9. La diferencia de potencial generada entre la superficie de la arcilla y la capa fija se conoce como **potencial del líquido**; la diferencia de

potencial que se genera entre la capa fija y la solución libre a través de la capa difusa se conoce como **potencial zeta**; mientras que el potencial total existente entre el sólido y la solución libre se conoce como **potencial electroquímico** – o **potencial de Nerst** en la Figura 3.9. El potencial zeta tiene un valor máximo en la superficie de la arcilla y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa, en la solución libre.

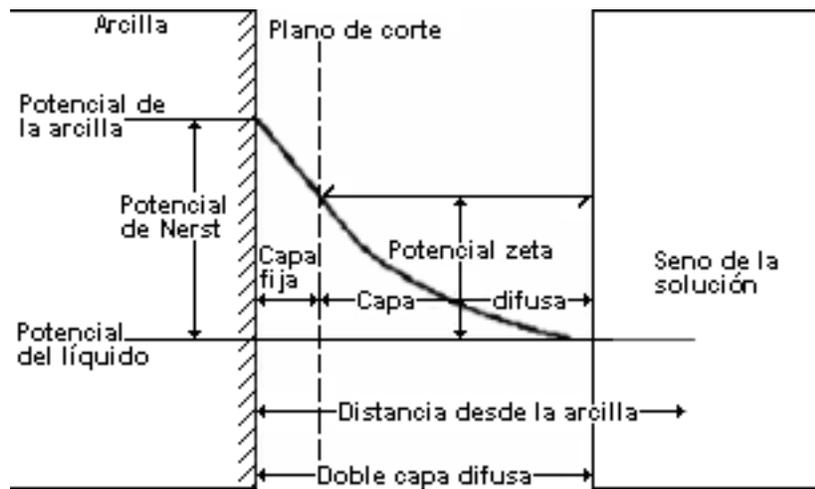


Figura 3.9: Potenciales debidos a la doble capa eléctrica.

Para un sistema arcilla – agua salada (sólido y solución electrolítica) son posibles diferentes modelos que representan a la teoría de la doble capa eléctrica en las arcillas; éstos son los modelos de *Helmholtz*, *Gouy* y *Stern*. En la Figura 3.10 podemos observar la distribución iónica en esos tres modelos, mientras que en la Figura 3.11 podemos observar la variación de potencial en dichos modelos, y en un sistema arcilla – agua pura.



Figura 3.10: Modelos esquemáticos que representan la teoría de la doble capa eléctrica según: a) Helmholtz, b) Gouy y c) Stern.

Modelo de Helmholtz

Las arcillas tienen propiedades coloidales debido a su tamaño de grano, una de esas propiedades es que las partículas coloidales se mueven dentro de un campo eléctrico; para explicar este efecto Helmholtz introdujo el concepto de una doble capa eléctrica en la superficie de la arcilla cuando está rodeada de un fluido. Según este modelo, los iones Na^+ y las moléculas H_2O están cercanos a la superficie de la arcilla, en la cual hay una capa de agua adsorbida y luego Na^+ para compensar la carga [2].

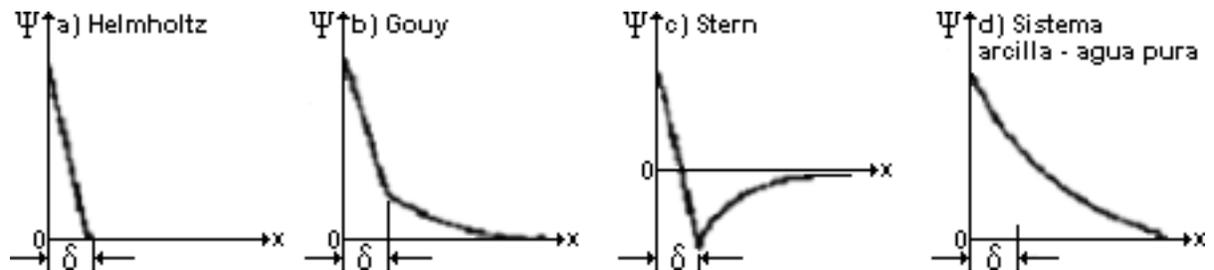


Figura 3.11: Variación de potencial en diferentes modelos de doble capa eléctrica.

La doble capa eléctrica, como la define Helmholtz, es el sistema compuesto por la arcilla con desbalance eléctrico en su estructura (carga negativa), y una nube de cargas positivas provistas por los cationes disueltos en el agua que rodea a la arcilla [53]. Esto lo podemos observar en la Figura 3.10a). La combinación de cargas nos lleva a una partícula de arcilla eléctricamente neutra pero con la capa de cationes capaz de migrar en el agua por difusión debida al flujo de la misma dentro del sistema poroso [53].

Los contraiones del agua de formación son fuertemente atraídos hacia la superficie descompensada de las partículas de arcilla; cuando se adsorbe una cantidad suficiente de estos contraiones para neutralizar la carga negativa de la superficie, la carga positiva queda totalmente localizada en un plano a pequeña distancia (δ en la Figura 3.11a)) respecto de la superficie sólida. Por lo tanto el sistema de cargas en el modelo de Helmholtz origina una doble capa rígida o fija: una capa negativa adyacente a la superficie arcillosa y otra capa positiva localizada en un plano paralelo a la superficie arcillosa. A esta doble capa fija se le llama doble capa de Helmholtz.

Modelo de Gouy

La doble capa eléctrica, según el modelo de Gouy, consiste en la carga negativa de la partícula de arcilla (capa fija) y una cantidad equivalente de contraiones acumulados en la salmuera cercana

a la superficie de la partícula (capa difusa). La parte difusa de la doble capa se denomina capa de Gouy. Los contraiones (cationes del agua salada) son atraídos electrostáticamente por la superficie negativamente cargada de las partículas arcillosas; sin embargo, al mismo tiempo estos cationes tienden a difundirse una cierta distancia desde la superficie del sólido hacia el volumen de la solución, lejos de la superficie, donde su concentración es más baja. Gouy fue el primero en reconocer esta difusión característica de los contraiones [5]. Este sistema hace que se forme una nube de cargas, donde los iones son más fuertemente retenidos conforme están más próximos a las partículas arcillosas.

En la capa difusa de Gouy hay tanto cationes como aniones, pero la concentración de cationes excede por mucho a la concentración de los aniones y decrece a medida que se aleja de la superficie arcillosa; esto quiere decir que a través de la capa difusa de Gouy la concentración de cationes se aproxima gradualmente a la concentración de la salmuera libre. La distribución de iones resultantes se muestra esquemáticamente en la Figura 3.10b).

En la Figura 3.11b), la capa fija de carga positiva a la distancia δ , no equilibra lo suficiente la carga negativa del sólido, ocasionando una distribución difusa del resto de la carga positiva. Esto quiere decir que sólo hay una leve adsorción específica de iones positivos, por lo que sólo algunos de ellos estarían localizados dentro de la distancia δ (aproximadamente igual al diámetro molecular). Como consecuencia existe un gradiente de concentración de iones desde la superficie del sólido hacia la solución de mayor a menor, respectivamente.

Modelo de Stern

En este modelo los cationes del agua de formación son atraídos hacia la superficie cargada negativamente de la arcilla, lo que hace que formen una capa rígida alrededor de la superficie arcillosa; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern. La capa de Stern no tiene coiones ya que éstos son excluidos de la región cercana a la superficie, como resultado de la repulsión electrostática. Otros cationes adicionales son todavía atraídos por la arcilla negativa, pero éstos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros cationes que intentan acercarse a la superficie arcillosa; este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones.

Los contraiones tienen una alta concentración cerca de la superficie arcillosa, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración

de los contraiones en el seno de la solución. Los contraiones inmediatamente próximos a la superficie descompensada de las partículas arcillosas son fuertemente retenidos formando la capa rígida, mientras que los más alejados quedan menos retenidos formando la capa difusa, tal como se observa en la Figura 3.10c). Los contraiones de la capa de Stern (capa rígida o fija) y los de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa en el modelo de Stern.

En el modelo de Stern, la capa fija puede contener más carga positiva de la necesaria para balancear la carga negativa de la arcilla; lo cual quiere decir que los cationes han sido adsorbidos fuertemente, ocasionando un aumento considerable en la cantidad de cationes localizados dentro de la distancia δ en la Figura 3.11c). En este caso la capa difusa estará cargada negativamente, ya que la mayor parte de los iones positivos se encontrarán en la capa fija.

En general, la doble capa eléctrica está constituida por una capa fija de contraiones que compensa la superficie negativa de la arcilla y por una capa difusa donde están los coiones y los contraiones no adsorbidos en la capa fija. Debido a la gran densidad de carga superficial sobre las plaquetas de arcilla, una fracción de los contraiones más grande de lo normal se encuentra cerca de la superficie, en la capa rígida, y sólo una pequeña fracción está en la capa difusa.

La combinación de capas fija y difusa puede ser completamente difusa (una capa pura de Gouy) cuando los contraiones no son adsorbidos específicamente en la superficie negativa de la arcilla. La capa difusa se hace cada vez más débil cuando el seno de la solución es agua pura, como podemos observar en la Figura 3.11d); esto quiere decir que el espesor de la doble capa depende de la salinidad y de la concentración de los iones en el agua de formación. Cualquier combinación de capas fija y difusa se denomina doble capa de Stern. El potencial donde se unen la capa difusa y la capa de Stern es conocido como el potencial zeta [59].

3.5 Espesor de la doble capa eléctrica en el medio poroso

Lo más importante de las teorías que existen para explicar la *CEC*, es que nos permiten comprender muchas de las interacciones que se presentan con las arcillas constituyentes de la formación. El espesor de la doble capa tiene una gran influencia en el espacio poroso de las formaciones arcillosas. En la Figura 3.12 se representa el medio poroso formado por la arcilla y la doble capa eléctrica generada en sus poros; como podemos observar, la doble capa puede influir en una parte del poro, cuando éste es relativamente grande, o en todo el poro cuando

este espacio es pequeño.

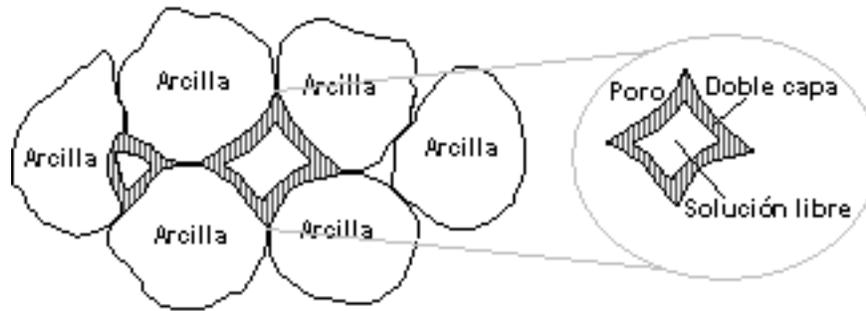


Figura 3.12: Representación de la doble capa en un medio poroso.

Como ya sabemos, la doble capa tiene una distribución particular de iones y por lo tanto presenta una concentración iónica mayor que la del agua salada en equilibrio lejos del contacto agua – arcilla. La Figura 3.13 muestra cualitativamente la variación de concentración iónica (n_{C+} , concentración de cationes; n_{A-} , concentración de aniones) que se presenta en diferentes tamaños de poro, considerando el espesor constante de la doble capa. En esa figura la distancia se toma a partir del contacto capa fija – capa difusa.

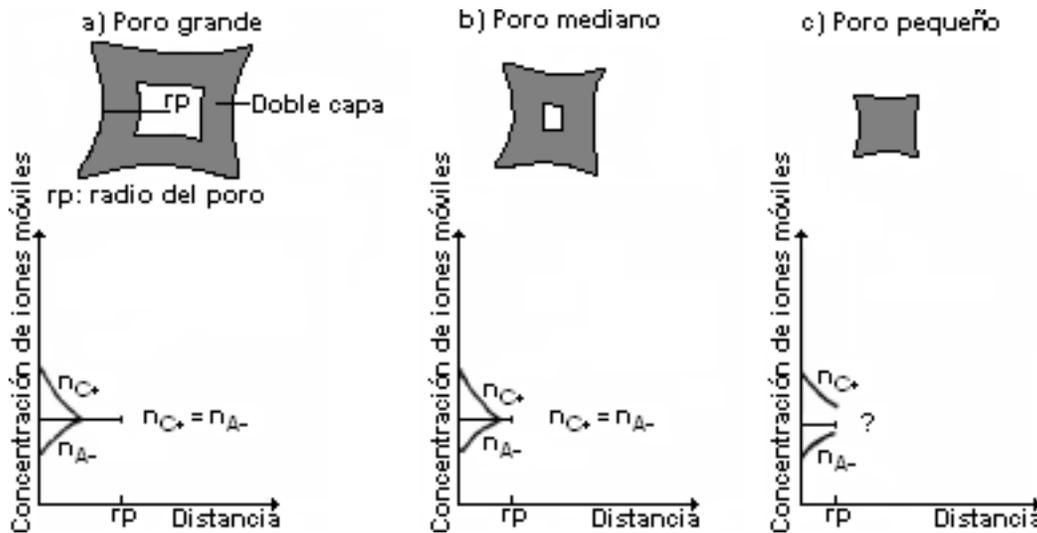


Figura 3.13: Variación de la concentración iónica para tres poros de distintos tamaños, con espesor de la doble capa constante.

El cloruro de sodio, $NaCl$, está presente en la mayoría de las aguas de formación de los yacimientos petroleros. La Figura 3.14 muestra las concentraciones iónicas de la capa difusa de Gouy para un sistema arcilla – solución de $NaCl$. En esta figura, las líneas continuas y punteadas representan las distribuciones locales de los iones de Na^+ y Cl^- , respectivamente, a una distancia x de la superficie de la arcilla; x_d representa el espesor de la capa difusa de Gouy, el cual se relaciona con la salinidad del agua de formación a 25 °C, tal como se observa en la

ecuación (3.3) y en la Figura 3.14. Esto quiere decir que el espesor de la capa difusa de Gouy aumenta a medida que disminuye la concentración salina del agua de formación [5, 39].

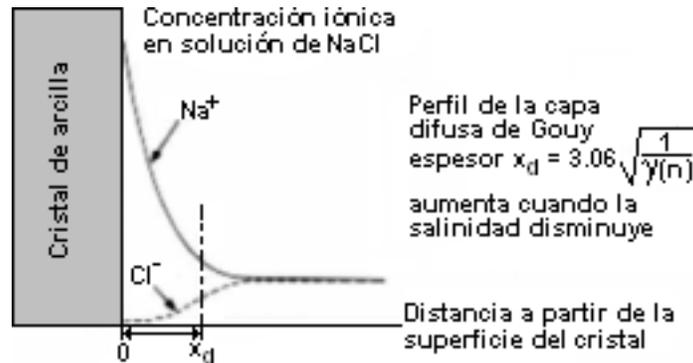


Figura 3.14: Esquema de concentraciones iónicas de la capa difusa según Gouy.

$$x_d = 3 \cdot \gamma(n)^{-1/2} \tag{3.3}$$

x_d : espesor de la capa difusa, Å,

$\gamma(n)$: concentración de sal (salinidad) del agua de formación, mol/L.

Sin embargo, los iones sodio, o en general los cationes de intercambio, están excluidos de la superficie arcillosa ya que ellos no son cargas puntuales, no se mueven libremente por sí mismos en la solución, y debido también a las propiedades dieléctricas del agua. Debido a esto, algunos de esos cationes se encuentran retenidos en un plano positivo paralelo a la superficie arcillosa, llamado plano exterior de Helmholtz (*OHP*). En la Figura 3.15, x_H es la distancia que separa la superficie arcillosa del *OHP*; esa distancia está determinada por la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie de la arcilla y por la hidratación de agua alrededor de cada catión; dando un valor de x_H de 0.618 nm [5].

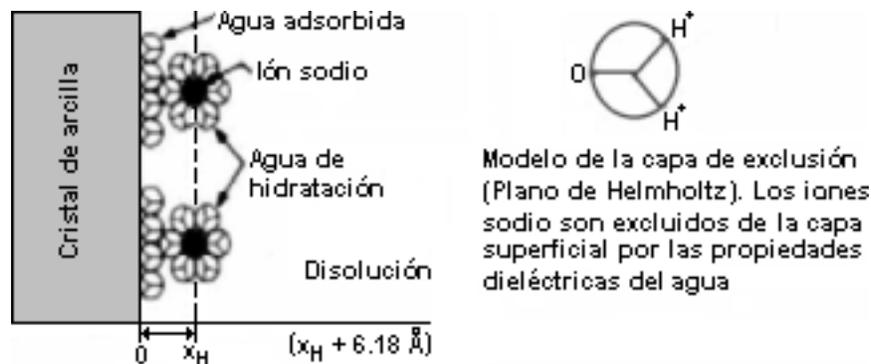


Figura 3.15: Esquema del *OHP* en el cual se representa la forma en que el agua impregna a la superficie de la arcilla.

Las teorías anteriores (la de la capa difusa de Gouy y la del *OHP*) implican que los

aniones se excluyen de la doble capa eléctrica que rodea a la partícula arcillosa. El espesor de la doble capa eléctrica está condicionado por la salinidad del agua de formación debajo de un cierto límite (ver Figura 3.14 y Figura 3.15), además de la temperatura [39].

Cuando la salinidad del agua es más grande que un valor crítico, $\gamma_c(n)$, la doble capa eléctrica está limitada por el *OHP*, y su espesor es por lo tanto x_H . Cuando la salinidad del agua es menor que $\gamma_c(n)$, el espesor de la doble capa eléctrica^C se vuelve dependiente de la salinidad y es igual a x_d .

En general, en aguas saladas la doble capa eléctrica difusa se encuentra contraída debido al aumento en la salinidad del agua; mientras que en aguas dulces se encuentra expandida, por la disminución en la salinidad del agua de formación.

3.6 Agua ligada a la arcilla

La teoría de la doble capa eléctrica difusa predice una propiedad de la arcilla muy importante: existe una capa de agua inmóvil que rodea a la arcilla (Figura 3.14 y Figura 3.15). Las fuerzas de atadura son tan grandes que el agua no puede reducirse por las presiones tan altas, lo cual origina que la migración de aceite hacia la arena arcillosa no desplace a esta agua [2].

Cuando las partículas de arcilla están inmersas en agua, las fuerzas de Coulomb que sostienen a los cationes de la superficie se reducen debido a las propiedades dieléctricas del agua, como lo muestra la Figura 3.16. Esto hace que los contraiones abandonen la superficie de arcilla, formando la doble capa eléctrica difusa, y se muevan relativamente libres en una capa de agua cercana a la superficie de la arcilla. El equilibrio eléctrico debe mantenerse de manera que los contraiones permanezcan cercanos a la zona de contacto entre el agua y la arcilla [2, 39]. De lo anterior podemos derivar la definición del agua ligada a la arcilla:

Definición 20 *El agua ligada a la arcilla, o agua libre de aniones, es el agua inmóvil que rodea a la partícula arcillosa (incluyendo los espacios interlaminares), se encuentra dentro de la doble capa eléctrica y consiste en contraiones de arcilla y en agua asociada por hidratación.*

En términos de interés para el análisis de registros geofísicos, el agua ligada a la arcilla es la diferencia entre la porosidad total de la formación y la porosidad efectiva de la misma;

^CAlgunos autores manejan a la doble capa como “zona de exclusión de sal” o “capa de exclusión de los contraiones” [5, 39].

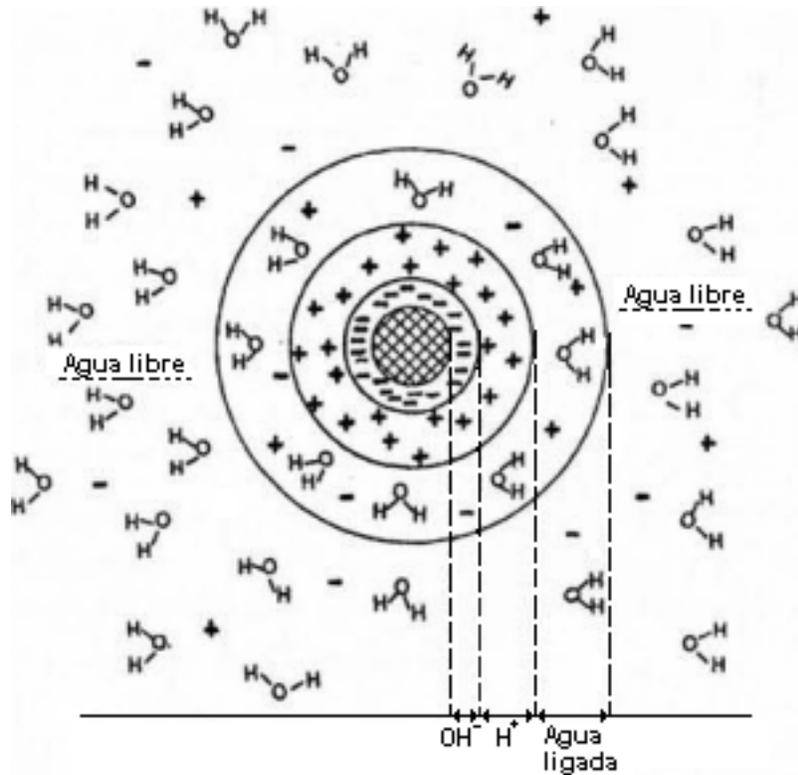


Figura 3.16: Esquema de la doble capa debida a la disociación del agua y la consecuente formación del agua ligada a la arcilla.

es decir, ocupa un volumen de poro – que no puede ser desplazado por hidrocarburos – por lo cual su presencia disminuye la porosidad efectiva de la formación arcillosa y reduce el flujo de fluidos a través de los canales de los poros. Además, el agua ligada a la arcilla no fluye bajo las condiciones normales del yacimiento, ni en la producción primaria o secundaria; a menos que la mojabilidad de la roca sea alterada [51].

El volumen del agua ligada a la arcilla se determina con su espesor y su área; esta última es proporcional a la concentración de cationes por unidad de volumen poroso, es decir Q_v . En aguas con alta salinidad, la capa de agua ligada está a su máxima concentración y su espesor es constante; mientras que en aguas de baja salinidad (aproximadamente 20000 ppm de $NaCl$), la capa difusa se expande.

La cantidad de arcilla y el agua ligada a la arcilla se han medido en núcleos de arena arcillosa [2], dando los siguientes resultados en gramos de agua por meq de cationes intercambiables (g/meq):

$$W = 0.22 + \frac{0.084}{\gamma(n)^{1/2}} \quad (3.4)$$

W : cantidad de agua ligada o agua libre de aniones,
 $\gamma(n)$: salinidad $NaCl$ en un agua en equilibrio, mol/L .

Considerando que la densidad del agua ligada a la arcilla es de $1 g/cm^3$, la ecuación (3.4) representa el volumen de agua impregnada en cm^3/meq [2]. Al dividir W entre el área superficial de la arcilla, $450 \times 10 cm^2/meq$, obtenemos un espesor de la capa de agua impregnada de $4.9 + 1.9\gamma(n)^{1/2} \text{ \AA}$.

Para una formación de arena arcillosa que tiene una CEC por unidad de volumen de fluido en el poro (Q_v , meq/mL o meq/cm^3), la fracción del espacio en el poro agua, S_b , que está impregnada en la arcilla y que es libre de aniones es [2]:

$$S_b = W \cdot Q_v \quad (3.5)$$

S_b : espacio poroso impregnado de agua, % o *frac*,
 W : volumen de agua impregnada, cm^3/meq ,
 Q_v : CEC por unidad de volumen de poro, meq/cm^3 .

El rango de los valores de Q_v de una arena arcillosa productora es menor de $1.0 meq/cm^3$, W es de $0.3 cm^3/meq$, lo que significa que alrededor del 30% del poro puede ser de agua impregnada. Arenas arcillosas con valores de Q_v mayores de 1.0 son poco productoras [2]. La montmorillonita es la que tiene más agua ligada ya que ella tiene mayor cantidad de sitios de cationes intercambiables – los sitios externos y los sitios interlaminares (ver Figura 1.10) – es decir, tiene mayor CEC (Q_v). Por otro lado, la illita no contiene o contiene muy poca agua ligada debido a su poca afinidad por el agua. La cantidad de agua ligada varía de acuerdo con el tipo de arcilla y es mayor para las arcillas más finas (con mayores áreas superficiales) como la montmorillonita y menor para las arcillas más gruesas como la caolinita.

En una formación de arena arcillosa saturada con agua e hidrocarburos se tendrán dos tipos de agua: la impregnada (ligada) en la arcilla y la libre que queda en el poro. Esta última realmente no está libre, ya que incluye al agua irreductible (debida a la mojabilidad y a la capilaridad) asociada con los granos de arena, pero es equivalente al agua en una arena limpia [2]. Como lo muestra la Figura 3.17, los fluidos producibles incluyen agua libre (azul claro) e hidrocarburos (verde) en los poros más grandes. El agua ligada por capilaridad (azul oscuro) es retenida contra los granos de arena por la tensión superficial y no puede ser producida. Como ya vimos, el agua ligada a la arcilla (negro) tampoco puede ser producida [51].

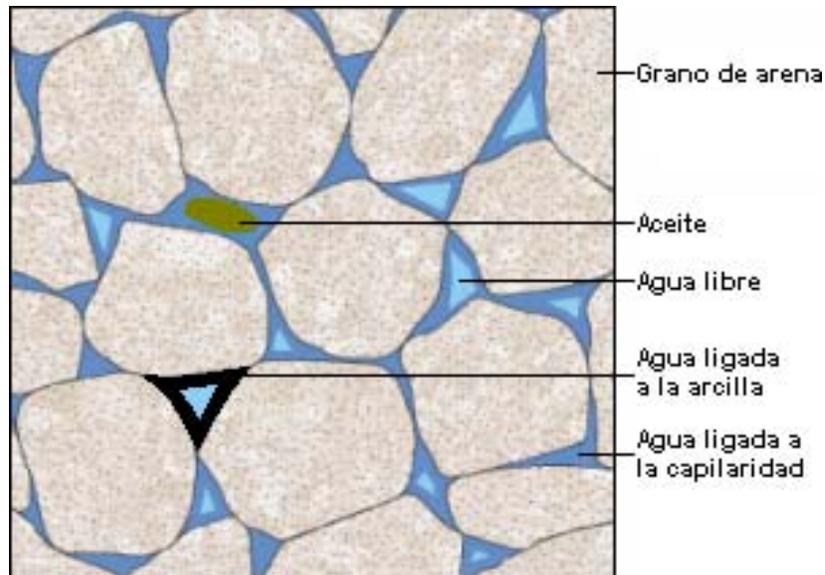


Figura 3.17: Diferentes tipos de fluidos en un yacimiento arenoso – arcilloso.

3.7 Conductividad en arenas arcillosas

Las arcillas afectan la radiactividad, la resistividad y la densidad de la roca del yacimiento, por lo que las arenas arcillosas muestran un comportamiento eléctrico diferente al de las arenas limpias. En una formación limpia la matriz de la roca es un aislante eléctrico, así que la habilidad de la formación para conducir la corriente se debe solamente a la conductividad de los electrolitos (agua de formación) en los poros. En cambio, en una formación arcillosa la lutita constituye una parte de la matriz de la roca capaz de conducir la corriente, e influye en la conductividad total de la formación. Por lo tanto una formación porosa, permeable y con fluidos podrá tener alguno de estos dos modelos de conducción eléctrica: el modelo de formación limpia, o el modelo de formación arcillosa.

En el **modelo de formación limpia**, el agua de formación, como ya lo mencionamos, es el único conductor de la electricidad en ese medio y no se presenta actividad electroquímica considerable entre la superficie de la roca y el agua. Esto quiere decir que la conductividad en una arenisca limpia está en función de la conductividad del agua que la satura C_w , esto es $C_o = f(C_w)$, y las ecuaciones de Archie (1.19), (1.20) y (1.21) son adecuadas para aplicarse en este modelo.

En el **modelo de formación arcillosa**, los conductores de la corriente eléctrica son el agua salada de la formación y la arcilla hidratada. La arcilla en estado seco no conduce

la electricidad, pero en el yacimiento inevitablemente actuará la propiedad de la arcilla de retener agua en su superficie, lo cual hará que ésta interactúe con el agua, tenga un valor de *CEC* y contribuya entonces a la conductividad de la formación. Por lo tanto, en el modelo de formación arcillosa las ecuaciones de Archie ya no son aplicables. En formaciones arcillosas la conductividad eléctrica se ve aumentada por el exceso de contraiones que migran de un sitio a otro balanceando el exceso de carga negativa que tiene la superficie de arcilla, cuando se impone un campo eléctrico generado por la presencia de dicha carga. Como recordaremos, este exceso de carga negativa se conoce como *CEC* (Q_v), y es necesario para mantener la electroneutralidad total en formaciones arcillosas [23], como lo indica la ecuación (3.6):

$$(n_{C+}) + (n_{A-}) + Q_v = 0 \quad (3.6)$$

n_{C+} : concentración local del catión, predominantemente Na^+ ,

n_{A-} : concentración local del anión, predominantemente Cl^- ,

Q_v : CEC por unidad de volumen de poros.

Como la *CEC* es proporcional al área superficial de la arcilla, entonces la *CEC* también es proporcional al volumen de agua ligada a la arcilla. Esta agua ligada tiene un valor de conductividad el cual se debe a la contribución de los cationes en esa agua y a la conductividad eléctrica de los mismos; como la cantidad de cationes de agua ligada indica un valor proporcional de *CEC*, podemos inferir que a mayor *CEC* se tendrá una mayor conductividad eléctrica del agua ligada, y esta conductividad formará parte de la conductividad total en formaciones arcillosas. Debido a que los minerales de arcilla tienen áreas superficiales muy grandes – relativamente en comparación con las de los granos de arenas – la capa de agua ligada a la arcilla es muy importante ya que su presencia indica una conductividad de la superficie arcillosa que puede ser muy significativa, sobre todo porque su volumen es muy significativo en comparación con el volumen poroso total de la roca. Sin embargo, esto solamente ocurre en presencia de un electrolito porque, como ya lo mencionamos, la conductividad de una arcilla o arena arcillosa seca es insignificante [5, 39]. Por otro lado, la presencia de una gran cantidad de material arcilloso en una arena puede tener un efecto tan predominante que la resistividad de la arena no cambiará mucho, si los poros están totalmente saturados con agua congénita, o contienen una alta saturación de hidrocarburos.

La concentración de iones en la solución adyacente a la superficie cargada de la arcilla en una arena arcillosa se ilustra en la Figura 3.18. Esta figura muestra que casi todos los

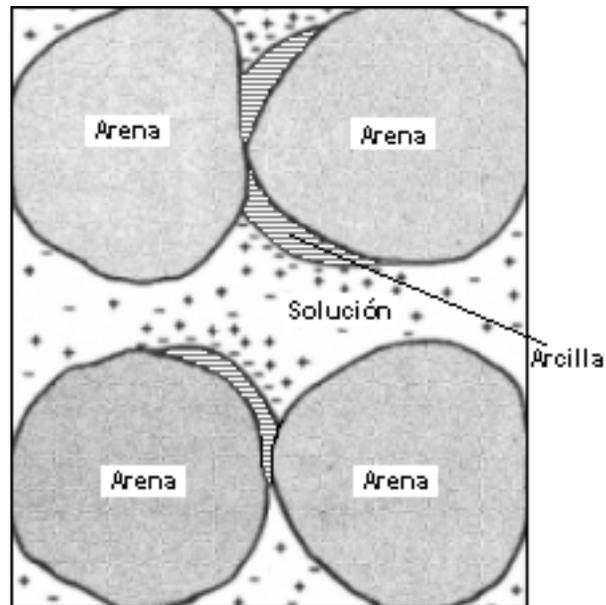


Figura 3.18: Esquema de la distribución de carga en una arena arcillosa.

iones fijos son negativos y residen sobre la superficie de la arcilla; mientras que los contraiones (cationes) están todavía libres para moverse cuando están sometidos a un campo eléctrico. Esa alta concentración de cationes móviles cercanos a la superficie arcillosa resulta en un exceso de conductividad, la cual es llamada conductividad de la superficie, conductividad de la doble capa o conductividad de la arcilla. Consecuentemente en cada poro en particular, la superficie de la arcilla y el fluido de poro pueden ser considerados conductores paralelos [5], como se indica en la ecuación (3.7):

$$C_o = C_{cl} + C_w \quad (3.7)$$

C_o : conductividad del poro lleno de fluido conductor o sección de un poro,

C_{cl} : exceso de conductividad debida a la arcilla o doble capa,

C_w : conductividad del electrolito en el poro.

Cuando C_o se grafica como una función de C_w , se encuentra que solo al principio aumenta no linealmente, convexa hacia arriba y luego se vuelve una función lineal de C_w , tal como lo muestra la Figura 1.13. La conductividad solamente aumenta linealmente en soluciones de *NaCl* y *KCl*, en soluciones de otras sales decae a partir de 50000 ppm.

El incremento pronunciado en la conductividad con el incremento en la salinidad del electrolito en el rango de valores menores de C_w es atribuido a un incremento en la movilidad del catión de intercambio. La conductividad debida al intercambio de cationes puede proceder por la migración de cationes en el campo eléctrico de un sitio de intercambio fijado en las partículas

de arcilla a otro, de las uniones de las láminas de arcilla a otros sitios de intercambio en otras uniones y a través del electrolito libre [46].

Un incremento en el contenido de arcilla y los sitios de intercambio disponibles con poco o sin electrolito libre presente puede resultar en un aumento de la movilidad de los cationes de intercambio. Además, si existen mayores concentraciones de las soluciones salinas en los poros, debería existir una trayectoria más fácil a través de la solución, de nuevo acompañada por un significativo incremento en la movilidad de los cationes de intercambio. En algunas concentraciones relativamente altas de la solución de electrolito en equilibrio, un mayor incremento en la concentración debería hacer poca diferencia en la movilidad del intercambio de iones, es decir, esta movilidad debería alcanzar entonces un valor máximo y constante. A altas concentraciones del electrolito, la conductividad de la arena aumentará linealmente con el incremento en la conductividad de la solución [46].

Bajo una conductividad de agua crítica C_c el exceso de conductividad comienza a decrecer con el decremento de la salinidad, dando como resultado la curvatura mostrada en la Figura 1.13. La conductividad crítica [5], a la cual la curva se sale de la línea recta, corresponde a la salinidad crítica $\gamma_c(n)$.

La expansión de la doble capa eléctrica más allá del *OHP* cuando la salinidad del agua es menor que $\gamma_c(n)$, puede explicar la salida de la curva de C_o de la línea recta en la Figura 1.13 [5]. La importancia del efecto de arcillosidad también está controlada por el valor de C_{cl} , el cual es el mismo a altas salinidades, relativo al término C_w/F .

La manera en que la conductividad de los contraiones actúa en el espacio poroso, específicamente en la doble capa eléctrica, afecta a los cálculos de la conductividad total de la arena y, en consecuencia, a la evaluación de la saturación de agua [2]. Como ya sabemos, la cantidad de esos contraiones se llama *CEC*, por lo que el conocimiento de este fenómeno es de gran importancia para dichas propiedades en una formación arcillosa.

Conductividad de la lutita El modelo de dos aguas predice que las conductividades de la lutita varían de acuerdo con la *CEC* y el contenido de arcilla. La conductividad de la lutita se puede evaluar a partir de la ecuación de Archie como:

$$C_{sh} = \phi_{sh}^2 \cdot C_b \quad (3.8)$$

ϕ_{sh} está dada por la ecuación (2.6) y C_b por la ecuación (2.32).

Capítulo 4

Medición de la Capacidad de Intercambio Catiónico

4.1 Introducción

Los minerales arcillosos están presentes en el 95% de las formaciones areniscas, encontrándose como envoltura de los granos o separados y mezclados con la arena. Cada mineral arcilloso tiene características y propiedades definidas que dependen de su estructura y composición, que hacen que se comporten en forma diferente ante la presencia de agua y los iones que ésta pudiera contener; la más importante de estas características es la capacidad de intercambio catiónico. El tipo de electrolito presente y su concentración en un sistema agua – arcilla, es primordial para que las partículas de arcilla presenten características de floculación o defloculación, además de su *CEC*; el *pH* del agua tiene también efecto en este fenómeno, debido a la cantidad variable de iones H^+ que ésta puede tener.

Las arcillas encontradas en las rocas sedimentarias se presentan en equilibrio con el agua de la formación y se encuentran generalmente en estado floculado^A. Cuando se altera este equilibrio, provoca modificaciones negativas en la permeabilidad del yacimiento, aún cuando su efecto sobre la porosidad total no sea grande. La alteración de estos minerales arcillosos

^ALa floculación es un fenómeno químico que consiste en la formación de agregados de partículas sólidas en el seno de un fluido (coloide) [54]. En este caso, las láminas de arcillas ya no están apiladas una sobre otra ordenadamente (cara de una lámina con cara de otra), como sería lo normal, sino que están en desorden (borde de una lámina con cara de la otra) formando grumos que caen por gravedad. Los factores que favorecen la floculación son la presencia de cationes divalentes y la elevada concentración de electrolitos en el agua de formación.

también puede aumentar la mojabilidad hidrofílica del yacimiento por su fuerte atracción al agua [18]. Además, la presencia de la CEC (Q_v) en las arcillas es la responsable del exceso de conductividad que se presenta en las formaciones arcillosas, esto resulta en una alteración del valor de la saturación de agua en dicha formación.

La CEC es un proceso reversible por el cual partículas sólidas de una fase fija (arcilla) adsorben iones de la fase móvil (generalmente una solución acuosa) liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose un equilibrio entre ambas fases. La causa que origina el intercambio iónico es el desequilibrio eléctrico de las partículas de la arcilla. Para neutralizar las cargas se adsorben iones, los cuales se “pegan” (atracción electrostática) a la superficie de las partículas. Cuanto más superficie tenga el material y más desequilibrada se encuentre, más iones se fijaran. Según se intercambien cationes o aniones se habla de capacidad de intercambio catiónico o aniónico, respectivamente.

De las arcillas, el grupo de las esmectitas^B (montmorillonitas), es el que más presenta capacidad de cambiar los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios internos de su estructura, por otros existentes en soluciones acuosas circundantes. También son las que presentan mayor hidratación del espacio interlaminar lo que ocasiona una separación de las laminas dando lugar al hinchamiento. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas muestran una gran capacidad de hinchamiento, si es calcio o magnesio la capacidad de hinchamiento es mucho más reducida.

Con lo escrito anteriormente es más fácil definir la CEC como una medida de la cantidad de cationes fácilmente intercambiables que neutralizan la carga negativa existente en la muestra, comúnmente se expresa en miliequivalentes por 100 g de muestra [$meq / 100 g$].

La efectividad de reemplazo depende de propiedades del ión reemplazante, especialmente de su energía de intercambio. También influye el pH y la concentración de la solución saturante, el acondicionamiento de la muestra, el tiempo de contacto entre solución saturante y muestra, entre otros. En consecuencia, estos factores afectan a la medición de la CEC.

^BLas esmectitas son arcillas tipo 2 : 1 con propiedades de montmorillonita, pero con composición química no determinada con precisión, por lo que no se puede especificar el tipo de montmorillonita a que corresponde. De ahí que se les denomine con el nombre genérico de esmectitas. Se consideró el nombre de montmorillonita debido a que el material original fue encontrado en la ciudad francesa de Montmorillon. El término esmectita – del griego *esmectos* que significa jabón – se incorpora para definir una asociación de montmorillonitas de diferentes características y difícil composición como tales. Así, hay diferencia en el uso de las palabras esmectita y montmorillonita, usándose actualmente la primera como genérico y la segunda como más específico del grupo [29, 31]. Sin embargo, como las esmectitas y montmorillonitas tienen las mismas propiedades, en esta tesis se emplean indistintamente.

4.2 Variables que influyen en la determinación de la CEC

Existen varios factores que afectan a la adsorción de iones en la superficie arcillosa, incluyendo los que afectan a la efectividad de reemplazo de un catión por otro, y se describen a continuación.

4.2.1 Influencia del pH

El pH al cual se realice la medición de la CEC puede tener un efecto en la adsorción de iones en la muestra arcillosa. Los métodos utilizados para determinar la CEC en minerales o rocas arcillosas de yacimientos petroleros se pueden agrupar en dos categorías principales, de acuerdo con el pH utilizado:

- Medición de la CEC al pH de la roca en el yacimiento (medio no amortiguado),
- Medición de la CEC a un pH diferente del pH de la roca en el yacimiento (medio amortiguado).

Medición de la CEC en un medio no amortiguado

El intercambio catiónico se lleva a cabo a un pH cercano al pH de la muestra arcillosa a condiciones de yacimiento. En este medio la arcilla está saturada con un contraión (ión índice), el exceso de este contraión se elimina con una solución diluida de él mismo; después el primer contraión es movido por un segundo contraión. La titulación del catión desplazado o la suma de los cationes de intercambio permiten determinar el valor de la CEC [36]. La medición se realiza bajo condiciones que se aproximan a las condiciones reales del yacimiento. Las muestras arcillosas con carga variable suelen ser analizadas por métodos no amortiguados.

Para cuantificar los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ se pueden emplear sales metálicas como el cloruro de bario, sulfato de magnesio o cloruro de potasio; cationes organometálicos como el cloruro de hexamincobaltato, o cationes orgánicos como el azul de metileno [36]. Los sistemas no amortiguados más utilizados en la Ingeniería Petrolera son:

- Método de cloruro de bario y sulfato de magnesio,
- Método de cloruro de hexamincobaltato,
- Método de azul de metileno (MBT).

Medición de la CEC en un medio amortiguado

En un medio amortiguado (en presencia de un buffer) la determinación de las cargas (*CEC*) del complejo de intercambio arcilloso a *pH* constante se utiliza con los cationes monovalentes o divalentes a diferente *pH*. Las soluciones amortiguadas se utilizan para eliminar la influencia de las variaciones del *pH* inicial del medio arcilloso sobre la medición de la *CEC* y para expresar todos los resultados sobre la misma base, es decir al *pH* elegido. Los métodos amortiguados están normalizados, se utilizan soluciones con un *pH* entre 4.0 y 9.0; los valores de *pH* más frecuentemente utilizados son 7.0 (correspondiente a la neutralidad), 8.1 y 8.2.

A valores de *pH* entre 5.2 y 8.5 – 9.0, el *Al* y el *Fe* precipitan, pero como ellos son prácticamente neutros eléctricamente, no influyen significativamente en los resultados. Por encima del *pH* 9.0, el $Al(OH)_3$ se transforma en aluminato AlO_2^- el cual es añadido a la carga negativa de la arcilla, aumentando la *CEC* y los iones de *Al* en el borde laminar, el *Al* – *OH* se transforma en forma de anión. Así pues, los valores de *pH* entre 4.0 y 9.0 se utilizan para evitar zonas donde la disolución de iones importantes podría perturbar el proceso de intercambio que debe observarse [36].

Se debe tener cuidado al elegir el *pH*, ya que si el *pH* amortiguado es más alto que el *pH* de la muestra arcillosa es probable crear cargas negativas sobre los minerales de arcilla y materia orgánica por la disociación de los ácidos orgánicos débiles. Los resultados son entonces sobrestimados, especialmente en rocas ácidas con carga variable [36]. En general, los errores pueden ser reducidos usando un método de determinación de la *CEC* que emplee reactivos de concentración y *pH* similares a los de la muestra arcillosa analizada [9].

Los métodos a *pH* 7.0 son apropiados para rocas arcillosas con cargas permanentes predominantes o para aquellas que presentan valores de *pH* cercano a la neutralidad. Sin embargo, con el *pH* 7.0 la *CEC* de rocas arcillosas ácidas es a menudo sobreestimada, especialmente para las rocas con cargas variables significantes.

Mehlich^C, reportó que la *CEC* de una roca es constante entre *pH* 8 y *pH* 9. Los métodos de *pH* 8.1 y *pH* 8.2 fueron diseñados para arcillas con un intercambio complejo en el cual predominan los cationes divalentes y un *pH* alto. Los métodos con estos *pH* son adecuados para rocas calcáreas (carbonatadas), ya que las cargas medidas se acercan a las que realmente se observan en este tipo de rocas [21].

^CCitado por Hesse [21]

Existen varios métodos que utilizan soluciones amortiguadas, los más utilizados en la Ingeniería Petrolera son:

- Método de acetato de amonio a pH 7.0,
- Método de acetato de sodio a pH 8.2,
- Método de cloruro de bario amortiguado con trietanolamina a pH 8.1.

4.2.2 Temperatura

Es bien conocido que al calentar una arcilla, eventualmente conduce a estructuras irreversiblemente colapsadas y a la pérdida de las capacidades de intercambio catiónico. El rango de temperatura sobre el cual ocurren estos cambios irreversibles depende del mineral de arcilla en particular y del catión de intercambio involucrado. Por ejemplo, la pérdida irreversible de agua interlaminar ocurre primero a 430 °C para la montmorillonita de sodio y a temperaturas incluso menores para la montmorillonita de calcio. Las caolinitas son aparentemente deshidroxiladas entre aproximadamente 485 y 540 °C. Las capacidades de intercambio de los minerales de arcilla, que incluyen tanto montmorillonita como arcillas no expandibles (o no hinchables), son reducidas significativamente por tal calentamiento. Estas reducciones no son uniformes y varían con las especies catiónicas de intercambio [47].

4.2.3 Naturaleza y concentración del catión índice

La elección del catión índice influye en la capacidad de intercambio; los cationes monovalentes (Na^+ , NH_4^+) y divalentes (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) son los más utilizados. La efectividad de reemplazo depende de las propiedades del catión índice reemplazante, especialmente de su energía de intercambio [36]. Los iones hidratados se disocian completamente en un medio acuoso diluido, por lo general son fácilmente intercambiables y siguen el poder de reemplazo de la desigualdad de la ecuación (3.1) para una concentración menor que 0.1 mol/L. Sin embargo, por encima de una concentración de 0.1 mol/L algunos cationes monovalentes pueden tener una capacidad de intercambio con diferente selectividad (capacidad de reemplazo) que la mostrada en la ecuación (3.1).

En arcillas 2 : 1, como la montmorillonita o la illita, los cationes menos hidratados (cationes monovalentes como el K^+ y el NH_4^+) llegan a los espacios interlaminares con mayor facilidad; pero debido a la contracción de estas arcillas, estos cationes pueden ser atrapados

en el espacio interlaminar y se vuelven no intercambiables. A ese fenómeno se le conoce como adsorción específica de K^+ o de NH_4^+ , y a estos cationes se les llama cationes fijos o regresivos. El espacio basal puede contraerse hasta alrededor de $0.98 - 1.08 \text{ nm}$.

Por el contrario, con cationes divalentes como el Ca^{2+} y Mg^{2+} que tienen una fuerte energía de hidratación, se produce la expansión interlaminar de hasta $1.5 - 2.0 \text{ nm}$, lo que hace a los cationes más móviles y al intercambio reversible, sin selectividad de intercambio marcada. Este fenómeno puede ser observado en illitas, montmorillonitas y minerales con una fuerte carga interlaminar. Los cationes son algunas veces sustituidos por compuestos organominerales; estas grandes moléculas (por ejemplo, el ión hexaminocobaltato el cual tiene un radio iónico de 0.7 nm) pueden exhibir imposibilidades estéricas^D para alcanzar algunas posiciones de intercambio [36].

La elección del catión índice afecta la capacidad de intercambio; pero se ha puntualizado que eso es aparente y no es real que la capacidad de intercambio sea afectada [21]. En general se ha encontrado que los cationes divalentes (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) usados como catión índice resultan en valores mayores de la CEC que cuando se usan cationes monovalentes (NH_4^+ o Na^+). Los métodos que utilizan un catión que no existe en la formación arcillosa permiten medir los cationes intercambiables (Ca , Mg , K , Na) en la fase de saturación.

4.2.4 Iones libres, sales solubles, caliza, yeso

La presencia de iones libres, sales solubles, caliza y yeso en el medio arcilloso perturba las mediciones y causa una anomalía que se detecta en los valores de los cationes intercambiables, y por lo tanto en el valor de la CEC. El complejo de intercambio está saturado con Ca^{2+} , Mg^{2+} , o Na^+ , según el caso [36].

Cuando la muestra arcillosa contiene estas sustancias, se recomienda un método amortiguado que utilice relativamente altas concentraciones de soluciones saturante y extractante (desplazante), lo que disminuirá los errores debido a la disolución de dichas sustancias^E; la recomendación es utilizar cloruro de bario como saturante, ya que no reacciona con el carbonato de calcio ni con arcilla dispersa. No se recomienda utilizar el método de acetato de sodio a pH 8.2 ya que éste proporciona altos valores de CEC debido a los grandes efectos del pH ; y en

^DEl efecto estérico o efecto de orientación es un impedimento descrito en la química orgánica causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química. Es decir, para que se produzca una reacción entre dos moléculas éstas deben colisionar de modo que su orientación relativa sea la correcta.

^EThomas (1982), citado por Carter [9]

este caso se recomienda utilizar el método de acetato de amonio a pH 7.0 ya que este método es más preciso para rocas calcáreas [21].

Otro problema es la adsorción específica de cationes trivalentes como el Al^{3+} o Fe^{3+} sobre la superficie de las partículas de arcilla en rocas ácidas. Esto se soluciona eligiendo un método no amortiguado para determinar un mejor valor de la CEC, ya que las soluciones amortiguadas a pH 7.0 u 8.2 son menos efectivas en el reemplazo de cationes trivalentes [9].

Algunas rocas salinas – alcalinas pueden fijar NH_4^+ bajo condiciones de humedad de la muestra arcillosa, lo que lleva a bajos resultados de la CEC cuando esta cantidad es determinada por el NH_4^+ desplazado. En estas rocas se recomienda determinar su CEC usando un catión índice que no sea fijado por la roca, por ejemplo Na^+ . Además, si una roca salina o salina – alcalina contiene yeso, no se puede utilizar Ba^{2+} ni Ca^{2+} como catión índice ya que surgen dificultades adicionales por la presencia del yeso; en el caso del Ca^{2+} , es difícil reemplazarlo cuando es continuamente liberado del yeso [21].

Las rocas salinas – alcalinas pueden tener dificultad para lixiviar debido a su pobre permeabilidad. Esta dificultad puede ser mejor superada centrifugando en vez de lixiviando; aunque se debe tener gran cuidado para asegurar la suspensión completa de la muestra en cada nuevo período de agitación. Un procedimiento alternativo es mezclar la roca con una cantidad conocida de arena pura para facilitar el lixiviado [21].

En general los errores debido a la presencia de caliza, yeso, sales solubles y algunos iones libres, pueden ser reducidos usando un método de determinación de la CEC que emplee reactivos de concentración y pH similares a los de la muestra arcillosa analizada [9].

4.2.5 Tiempos de contacto, agitación y equilibrio

El tiempo de contacto entre la muestra arcillosa y la solución que contiene al catión índice, puede influir en el valor resultante de la CEC. Cada método puede usar tiempos de contacto muy diferentes. Este tiempo de contacto depende de la cinética de disolución de la matriz arcillosa en contacto con la solución saturante, desde el contacto inicial, la agitación y hasta que se alcance el equilibrio entre la muestra arcillosa y la solución saturante.

Si la cinética de disolución del complejo de intercambio es alta sólo es necesario emplear un tiempo corto de contacto, de menos de 1 hora; en este caso la difusión del líquido dentro de la estructura arcillosa tiene que ser rápida para permitir al fenómeno de intercambio llegar a

un valor estable lo antes posible. Un tiempo de contacto de menos de 24 *horas* generalmente se usa con reactivos que permiten completar los equilibrios de intercambio reactivos – matriz sin disolución significativa de ésta, y de más de 24 *horas* requiere de reactivos con capacidad limitada para disolver [36].

4.2.6 Relación muestra arcillosa – solución

La *CEC* se mide en un sistema con dos fases, cuyo equilibrio define el intercambio y la carga total de la muestra arcillosa:

- Fase sólida estacionaria, representada por la matriz de intercambio de la muestra arcillosa;
- Fase líquida móvil, la cual contiene un contraión (cati3n 3ndice).

El intercambio es m3s completo si la relaci3n entre la fase líquida y la s3lida es alta (concentraci3n débil en la fase líquida) [36]. La fuerza i3nica del cati3n 3ndice debe ser suficiente para mover a los iones fijos en la muestra arcillosa de intercambio, pero no para solubilizar otros materiales. A partir de lo anterior, hay tres maneras de medir la *CEC*:

- Medir en la fase líquida, la cual es enriquecida con los elementos liberados por la muestra arcillosa, lo que implica que en esta 3ltima los contraiones se reducen. El exceso de contraiones se mide antes y despu3s del intercambio, y la *CEC* estar3 dada por la diferencia entre los dos [36];
- Medir en la fase s3lida hecha homoi3nica (es decir, se convierten todos los iones presentes a una especie i3nica 3nica) despu3s de la saturaci3n con el cati3n 3ndice y de la eliminaci3n del exceso de contraiones. De esta manera el cati3n 3ndice es intercambiado y analizado directamente a partir de la fase s3lida, con la condici3n de que esta fase no libere otros iones de naturaleza similar. Entonces, la *CEC* es igual a la carga total de los iones fijos [36];
- Saturar con un primer cati3n 3ndice, eliminar el exceso con una soluci3n altamente diluida de ese mismo cati3n para evitar la dispersi3n o hidr3lisis excesiva, la eliminaci3n tambi3n se puede lograr con disolventes miscibles (metanol, etanol, isopropanol) los cuales modifican la permitividad^F del medio; el tercer paso es desplazar a ese cati3n 3ndice con un segundo cati3n 3ndice; se supone un intercambio estequiom3trico en ambos casos. La *CEC* est3 dada por la cantidad de soluci3n retenida en la muestra arcillosa [36].

^FPermitividad es la propiedad f3sica que describe como un campo el3ctrico afecta y es afectado por un medio.

4.2.7 Tratamientos previos de la muestra arcillosa

Secado

El secado de una muestra se traduce en una reducción muy significativa de la *CEC*. De esta manera, las mediciones deben ser realizadas en muestras almacenadas con su humedad in situ, y el agua contenida en las muestras debe ser tomada en cuenta en los cálculos. Un volumen específico de muestra correspondiente a un peso equivalente de muestra seca a 105 °C se utiliza para obtener resultados correspondientes a la misma sea cual sea la humedad inicial de las muestras (entre 10 y 300%). Los resultados se expresan en *meq/100g* de roca seca a 105 °C.

Triturado

Al triturar se destruye la muestra y esto produce cambios en [42]:

- La estructura porosa natural,
- La distribución de lutita entre las partículas minerales,
- La interacción electroquímica entre los minerales arcillosos y los fluidos de poro.

Debido a lo anterior y la manera en cómo se prepare la muestra, puede distribuirse la “estructura” de la arcilla creándose sitios intercambiables adicionales a los ya existentes, y por lo tanto el valor de la *CEC* se verá afectado. El valor de la *CEC* aumentará debido a estas superficies adicionales expuestas al fluido saturante.

En arcillas con carga débil como las arcillas 1 : 1, el efecto de cargas en los bordes se incrementa con el sobre – triturado, debido a las discontinuidades de la estructura causadas por el tratamiento. Por otra parte, en las arcillas 2 : 1, cuya carga es elevada, la carga de borde puede ser insignificante en proporción a la carga total. El efecto del triturado leve, en consecuencia, será menos grave que en las arcillas 1 : 1.

Por estas razones es muy importante realizar cuidadosamente la molienda a fin de evitar generar tamaños de partícula no deseados.

Lavado del exceso de cationes

El lavado del exceso de cationes es un paso donde surgen varios errores durante la determinación de la *CEC*. El problema está en que las rocas difieren en su capacidad para retener sales provenientes del líquido de lavado, algunas rocas retienen un exceso de catión índice incluso

después de este proceso [21]. Cuando el lavado se realiza con etanol las trazas que quedan de éste contaminan el extracto final (desplazamiento final del catión índice), cuando el Na^+ se determina con la técnica del fotómetro de flama.

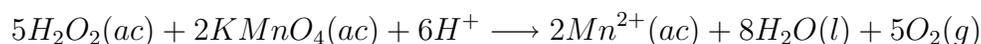
Para los análisis de muchas muestras de rocas, las técnicas que involucran un paso de lavado pueden ser preferidas como más rápidas, convenientes y suficientemente precisas. En tales casos, se recomienda el uso de sodio como catión índice, pero analizándolo con espectrofotometría de absorción atómica en lugar de la técnica del fotómetro de flama [21].

4.3 Métodos para cuantificar el catión de intercambio

Para cuantificar el catión intercambiado que se encuentra en el extracto se han reportado diferentes métodos, los métodos volumétricos son los más empleados; le siguen los instrumentales como la Absorción Atómica y el Fotómetro de Flama (Flamómetro).

4.3.1 Métodos volumétricos

El fundamento del método es hacer reaccionar un volumen de muestra, medido exactamente, con un volumen de una solución de concentración conocida. Es importante conocer qué tipo de reacción se lleva a cabo (neutralización, precipitación, formación de complejos o de óxido reducción), para preparar la solución en la concentración (molaridad, normalidad) adecuada. Por ejemplo:



Asociado a este método, está el empleo de indicadores para conocer el punto final de la reacción.

4.3.2 Métodos instrumentales

Fotómetro de flama (flamómetro)

Algunos elementos químicos, al introducirlos en una flama de una temperatura mayor a los 500 °C emiten luz de una longitud de onda característica, propiedad que permite diferenciarlos y poder cuantificarlos cuando se encuentran en solución acuosa. El litio, sodio y potasio son los

elementos que preferencialmente se determinan por este método (Figura 4.1); principalmente porque a baja temperatura se ionizan, y porque se presentan en altas concentraciones. El método de absorción atómica admite una concentración muy baja (menos de 1 ppm), mientras que por este método se pueden determinar concentraciones mayores.

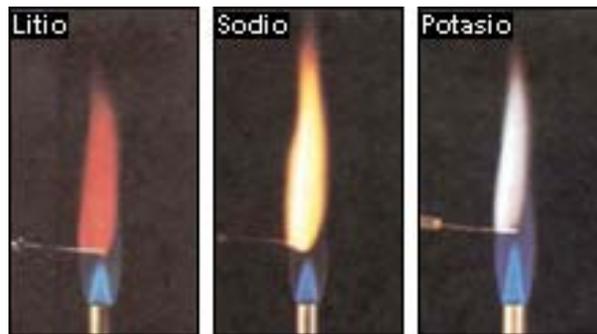


Figura 4.1: Tipos de flama característica para el litio, sodio y potasio.

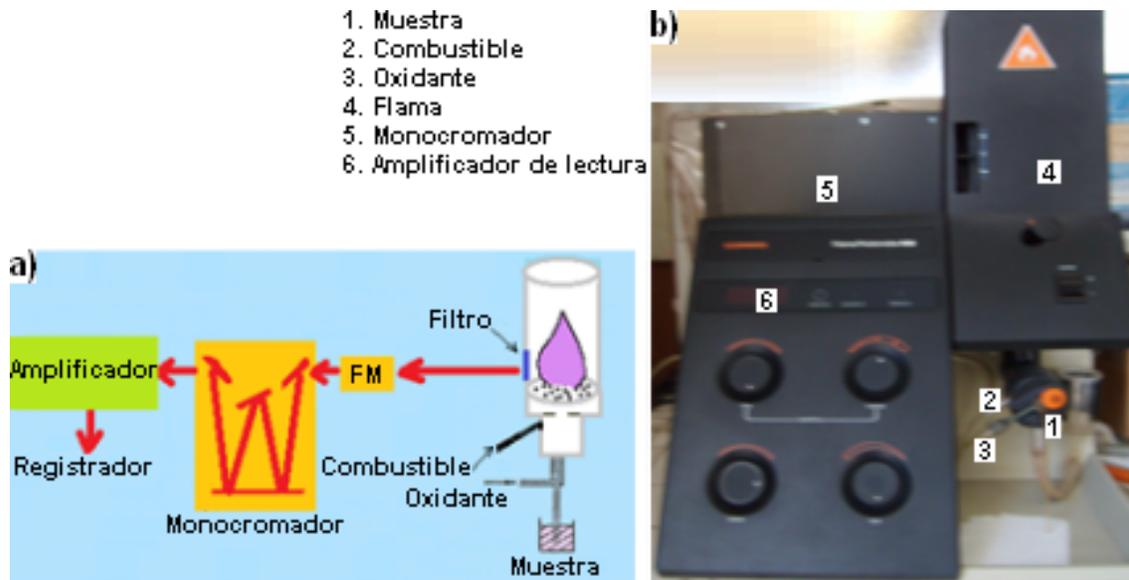


Figura 4.2: a) Esquema de funcionamiento de un flamómetro. b) Fotómetro de Flama Corning (Laboratorio de Química, Salón 315, Fac. Ing. UNAM).

En la Figura 4.2 se muestra un diagrama de los principales componentes de este tipo de equipo. El combustible es *GLP* y el oxidante el oxígeno del aire. Inicialmente se estabiliza la flama regulando la velocidad de entrada del combustible y del oxidante. Esta operación se realiza aspirando solución “blanco”, generalmente agua desionizada, para ajustar el valor a cero. Seguido se introducen los estándares de calibración del equipo para que internamente relacione la concentración y la intensidad de luz que llegará al detector, es decir la curva de calibración (ver Figura 4.3). Al introducir la muestra, el equipo detecta la cantidad de luz

emitida por el elemento, la compara con la curva de calibración y se encuentra la concentración de la muestra.



Figura 4.3: Forma de la curva de calibración.

El método del fotómetro de flama es un método sencillo de análisis de soluciones y requiere de muchos cuidados, por ejemplo:

- El material debe ser escrupulosamente lavado, el agua de la llave, y algunos detergentes contaminan el material de vidrio de uso en el laboratorio;
- No es recomendable leer soluciones con alta concentración, se pueden sedimentar y ocluir el paso de la solución problema y de los gases.

Espectrofotometría de absorción atómica

También el método de absorción atómica es muy empleado para determinar la concentración de cationes en una muestra que debe estar en solución acuosa. En general este método de análisis se aplica para contenidos menores de 35%, valores mayores induce a resultados erróneos. Su mayor aplicación es para determinar elementos a nivel de *ppm*.

A diferencia del flamómetro que trabaja con la luz emitida por los átomos, método por emisión atómica, en la absorción atómica se emplea una radiación luminosa que es absorbida por un átomo para que se produzca una transición desde el estado fundamental hasta el estado excitado, esta radiación tiene la frecuencia característica del átomo en cuestión [55].

Se emplean dos tipos de flama, óxido nitroso (N_2O) – acetileno (C_2H_2) y aire – acetileno. La temperatura que se alcanza con estas flamas es superior a las 1800 °C. Utilizar este tipo de flamas como fuente de excitación de los átomos permite que los espectros de longitud de onda sean muy sencillos – debido a la baja energía de excitación de la llama que da lugar a pocas líneas de emisión – y que los resultados cuantitativos tienden a ser más

reproducibles. Esto disminuye las interferencias espectrales de otros elementos y además no implica la necesidad de un monocromador de alta resolución [55].

En la Figura 4.4 se muestra un diagrama de los principales componentes de este tipo de equipo. Para la flama de baja temperatura, el combustible es acetileno y el oxidante el oxígeno del aire, con este tipo de flama se emplea una cabeza de quemador de 10 cm. Para la flama de óxido nítrico – acetileno se emplea una cabeza de quemador más pequeña. La fuente de luz es una lámpara de cátodo hueco, en la que el cátodo es del elemento que se va a determinar.

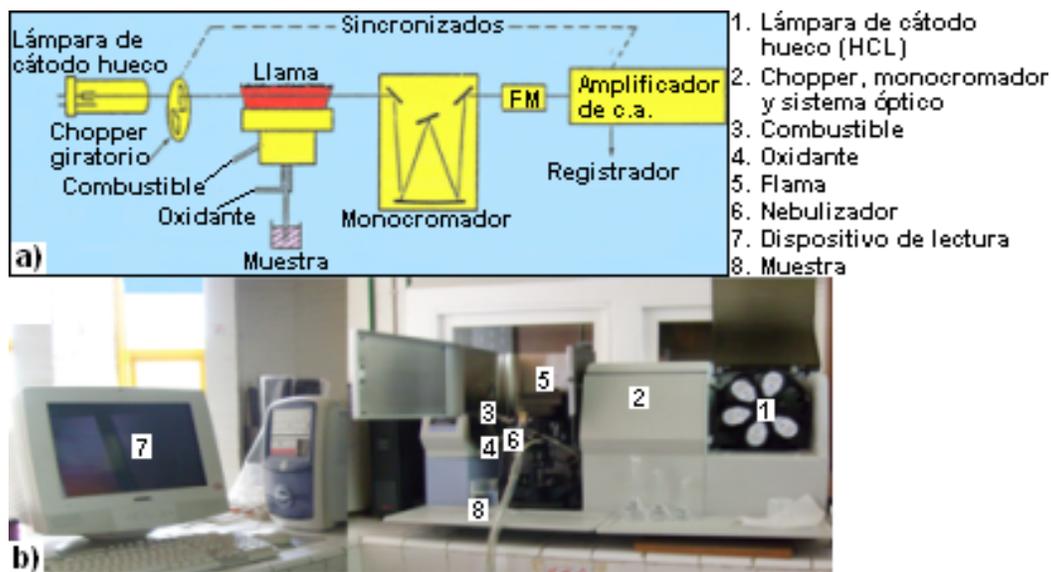


Figura 4.4: a) Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de absorción atómica. b) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Analyst 300, PEMSA (Laboratorio de Química, Salón 315, Fac. Ing. UNAM).

Inicialmente se estabiliza la flama regulando la velocidad de entrada del combustible y del oxidante. Esta operación se realiza aspirando solución “blanco”, generalmente agua desionizada, para ajustar el valor a cero. Seguido se introducen los estándares de calibración del equipo para que internamente relacione la concentración y la intensidad de luz que llegará al detector, es decir la curva de calibración (ver Figura 4.3). Al introducir la muestra el equipo detecta la cantidad de luz emitida por el elemento, la compara con la curva de calibración y se encuentra la concentración de la muestra.

Este método requiere de mayor cuidado al analizar las muestras, por el tipo de gases empleados para alcanzar la temperatura de atomización de la muestra. Al igual que en el método de flamometría, se requiere de un buen cuidado en la limpieza del material para evitar contaminación de las muestras. Para el caso del calcio y del magnesio es necesario controlar la

ionización, y una cuidadosa relación combustible – oxidante para que la lectura sea correcta, se puede cambiar de flama o de longitud de onda de resonancia, pero la sensibilidad disminuye.

4.4 Métodos recomendados para determinar la *CEC* en formaciones arcillosas

No hay ningún método universal para la determinación de la *CEC*. Los métodos para determinar la *CEC* son más complejos y menos precisos cuando la *CEC* se determina en un medio que contiene caliza, yeso y sales solubles al mismo tiempo [36]. Los métodos para determinar la *CEC* requieren de una cantidad pequeña de muestra, por lo que pueden realizarse tanto en núcleos como en recortes, dependiendo del objetivo del análisis – se usan núcleos para mediciones como el volumen de arcilla o el exceso de conductividad en la formación, y se utilizan recortes y lodos de perforación para determinar la reactividad de las lutitas con los fluidos de perforación y estimulación de pozos. Debido a que algunas técnicas son destructivas, es recomendable que la medición de la *CEC* en núcleos se haga después de todas las mediciones que se le tengan que hacer a ese núcleo (porosidad, permeabilidad, saturación de fluidos, resistividad, tiempo de tránsito, etc.).

Los métodos de Cloruro de Bario – Sulfato de Magnesio, de Cloruro de Hexamincobaltato y el de Azul de Metileno, todos sin presencia de buffer, que se describen a continuación, son métodos que han sido elegidos como de los más sencillos, efectivos y eficaces para determinar la *CEC* de rocas arcillosas (CEC_r) o para algún tipo específico de arcillas (CEC_{cl}).

4.4.1 Tratamiento de las muestras previo a la determinación de la *CEC*

Antes de realizar los análisis de determinación de la *CEC*, se le debe dar un tratamiento a la muestra arcillosa; este tratamiento incluye lavado, triturado, tamizado y secado de la muestra. Todas las muestras empleadas en los diferentes métodos de medición de la *CEC* deberán seguir este tratamiento previo, a menos que se indique otra cosa.

Lavado

Las muestras de lutita o roca arcillosa se lavan con diesel para eliminar la emulsión adherida y posteriormente con xileno o con agua y solvente orgánico, luego se secan. El núcleo es lavado para eliminar el aceite mineral con el que se preserva [19].

Triturado y tamizado

Con el fin de homogenizar la muestra una vez seca, se disgrega a 60/80 *mallas* y se pulveriza en un tamiz a un tamaño inferior a *malla* 200 o 150. El procedimiento es el siguiente:

1. Se lava perfectamente el tamiz con agua y jabón, y se seca con aire a presión de la tubería de aire del laboratorio. El mortero y el pistilo se lavan con agua y jabón, luego se terminan de limpiar y secar con alcohol;
2. Se vierte un poco de muestra en el mortero (2 *cucharaditas*) y se muele finamente;
3. La muestra molida se tamiza en la malla. Lo que quede en la malla se regresa al mortero, se vuelve a moler y a tamizar, y así sucesivamente hasta que toda la muestra esté bien molida y se tamice por completo en la malla.

Secado

La muestra se deja secar a 50 °C en una estufa de laboratorio. Se puede ayudar por medio de calor suave pero esto puede distorsionar los resultados analíticos [48]. El procedimiento es el que sigue:

1. La muestra bien molida y tamizada se coloca en un pesafiltro sin tapa y se mete a la estufa la cual tiene un termómetro para ir controlando la temperatura. La tapa del pesafiltro también se mete a la estufa, pero aparte en un vidrio de reloj;
2. Se enciende la estufa a 50 ± 2 °C, se espera a que el termómetro estabilice y se deja aumentar la temperatura del termómetro gradualmente a una $T < 60$ °C;
3. Se apaga la estufa y se deja reposar por 1 o 2 *h* hasta que la temperatura en el termómetro se estabilice, a unos 30 °C aproximadamente;
4. Después de ese tiempo se vuelve a encender la estufa y se repite el mismo procedimiento 2 veces más; siempre controlando que $T < 60$ °C;
5. Finalmente se tapan los pesafiltros y ya se puede proceder con la determinación de la CEC. Si no se ocupan en el momento, las muestras se pueden mantener guardadas en la

estufa hasta que se utilicen.

4.4.2 Método de cloruro de bario y sulfato de magnesio

Principio

El método de $BaCl_2$ y $MgSO_4$ es un método de medición de la CEC sin presencia de un buffer. Este método consiste en mezclar la muestra arcillosa con una solución de $BaCl_2$ 0.1 M para que los contraiones de las arcillas en los sitios de intercambio sean desplazados por los cationes de Ba^{2+} y extraídos con la solución; después el residuo de la muestra es titulado con una solución de $MgSO_4$ 0.02 M para que los iones Mg^{2+} reemplacen a los iones de Ba^{2+} intercambiados; el $BaSO_4$ precipita en el medio con una fuerza iónica cercana a la que se tendría en el yacimiento. Para detectar el punto final de la reacción, se emplea un conductivímetro.

El Ba^{2+} se elige como contraión porque [36]:

- Prácticamente no se encuentra en este tipo de rocas;
- Su valencia es la misma que el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , los cuales son cationes de los más predominantes en el complejo absorbente;
- Al igual que el Mg^{2+} y el Sr^{2+} , no provoca la contracción de arcillas 2 : 1 presentes en la muestra;
- Es un buen floculante y es capaz de desplazar cationes trivalentes, como el Al^{3+} .

Metodología de los Apuntes de Caracterización de Formaciones

La CEC se obtiene dividiendo el volumen requerido de $MgSO_4$ para la segunda titulación, entre la normalidad de esa misma solución [44].

Reactivos

Solución de $BaCl_2$, Solución de $MgSO_4$.

Procedimiento

1. Se prepara una solución de $BaCl_2$;
2. Con una cantidad de muestra conocida y la solución anterior, se prepara una suspensión;
3. Con un tratamiento de lavado se eliminan los cloruros, dejando a la muestra arcillosa cargada con iones de Ba^{2+} en sus sitios de intercambio;
4. Con una titulación conductimétrica usando una solución de $MgSO_4$ se reemplazan los cationes de Ba^{2+} por cationes de Mg^{2+} , como se observa en la reacción de la ecuación (4.1):



Cálculo CEC

La parte intercambiable de la muestra está representada por *arcillaBa* o *arcillaMg*. Por lo tanto la CEC se puede calcular con la ecuación (4.2):

$$CEC = V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4} \quad (4.2)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, *meq*,

V_{MgSO_4} : volumen de MgSO_4 requerido para la segunda reacción, *mL*,

N_{MgSO_4} : normalidad de la solución de MgSO_4 , *meq/mL*.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

El magnesio se cuantifica por el método de absorción atómica (AAS); la diferencia entre el Mg^{2+} añadido y el Mg^{2+} que permanece en la solución proporciona la CEC [36].

Aparatos y materiales

Maquina de centrifugación, Tubo de centrifugación de 50 *mL* con taparrosca, Matraz volumétrico de 100 *mL* (4).

Reactivos

- Solución de cloruro de bario 0.1 *M* (0.1 *mol L*⁻¹). Disolver 24.43 *g* de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*mw* = 244.3) y llevar a 1 *L* con agua desionizada;
- Dilución de la solución de cloruro de bario 0.0025 *mol L*⁻¹. Tomar 25 *mL* de solución de BaCl_2 0.1 *mol L*⁻¹ y llevar a 1 *L* con agua desionizada;
- Solución de contraión de sulfato de magnesio 0.02 *mol L*⁻¹. Disolver 4.9296 *g* de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*mw* = 246.50) en 1 *L* de agua desionizada.

Reactivos para la lectura en el AAS y/o Flamómetro:

- Nitrato de lantano. Pesar 15.7 *g* de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*mw* = 433.02); añadir 42 *mL* de *HCl* concentrado y llevar a 500 *mL* con agua desionizada;
- Cloruro de cesio. Pesar 10 *g* de *CsCl* (*mw* = 168.36); añadir 83 *mL* de *HCl* concentrado y llevar a 1 *L* con agua desionizada;
- Estándar Mg. Para las siguientes concentraciones: 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 *mmol L*⁻¹ (*CEC*).

Procedimiento

Desplazamiento

1. Poner 2.5 g de muestra en un tubo de centrifugación de 50 mL, y pesar tubo + muestra + taparroscas: m_1 ;
2. Añadir 30 mL de solución de $BaCl_2$ 0.1 mol L^{-1} y agitar durante 1 h;
3. Centrifugar a 5000 rpm y transferir el sobrenadante en un matraz volumétrico (aforado) de 100 mL;
4. Repetir la saturación dos veces y mezclar los extractos en un matraz de 100 mL;
5. Completar a 100 mL; esta solución contiene los cationes intercambiables: solución S_1 ;
6. Añadir 30 mL de $BaCl_2$ 0.0025 mol L^{-1} al pellet de centrifugación y agitar durante toda una noche;
7. Centrifugar, descartar el sobrenadante y pesar tubo + pellet de centrifugación + solución retenida de $BaCl_2$ 0.0025 mol L^{-1} : m_2 ;
8. Añadir 30 mL de solución de $MgSO_4$ 0.02 mol L^{-1} y agitarla durante 2 h;
9. Centrifugar y filtrar el sobrenadante para la cuantificación de la CEC: solución S_2 .

Medición de la CEC

1. Colocar 0.2 mL del filtrado S_2 en un matraz volumétrico (aforado) de 100 mL;
2. Colocar 0.2 mL de la solución de contraiones ($MgSO_4$) en otro matraz de 100 mL;
3. Añadir 10 mL de la solución de La 10 g L^{-1} a cada matraz y completar a 100 mL.
4. Medir la concentración de Mg por espectrofotometría de absorción atómica a 285.2 nm:
 C_0 es la concentración de la solución de contraiones diluida,
 C_1 es la concentración de la solución S_2 diluida.

Cálculo CEC

Antes de calcular la CEC, se debe corregir la concentración C_1 por efecto de volumen de líquido retenido en la muestra después del tratamiento, con lo que nos queda la concentración C_2 indicada por la ecuación (4.3). Después la CEC se calcula con la ecuación (4.4).

$$C_2 = \frac{C_1 (30 + m_2 - m_1)}{30} \quad (4.3)$$

C_2 : concentración de Mg corregida, mmol L^{-1} ,

C_1 : concentración de Mg a partir de medición AAS, mmol L^{-1} ,

m_1 : peso del tubo + muestra,

m_2 : peso del tubo + muestra + líquido retenido.

$$CEC = \frac{3000 (C_2 - C_0)}{m} \quad (4.4)$$

- CEC : capacidad de intercambio catiónico, $meq/100\ g$,
 m : peso de la muestra, g ($2.5\ g$),
 C_0 : concentración de la solución de contraiones diluida,
 C_2 : concentración de Mg corregida, $mmol\ L^{-1}$.

Metodología de Carter

En esta metodología [9], el método de cloruro de bario proporciona la CEC efectiva^G (CEC_e), ya que ésta se calcula como la suma de los cationes intercambiables (Ca , Mg , K , Na , Al , Fe y Mg).

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de $50\ mL$ con taparrosca, Máquina de centrifugación de baja velocidad, Agitador “end – over – end”.

Reactivos

- Cloruro de bario, $0.1\ M$. Disolver $24.43\ g$ de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ con agua destilada y desionizada y aforar (llevar a volumen) en un matraz volumétrico de $1000\ mL$;
- Los estándares de Ca , Mg , K , Na , Al , Fe y Mn se preparan utilizando estándares líquido de grado reactivo de absorción atómica de $1000\ mg\ L^{-1}$. La matriz en los estándares debe corresponder a la concentración de $BaCl_2$ de la muestra analizada (matriz diluida o no diluida).
- Solución de lantano, $100\ g\ L^{-1}$. Disolver $53.49\ g$ de $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ en un matraz volumétrico de $200\ mL$ y llevar a volumen (aforar).

Procedimiento

1. Pesar aproximadamente $0.5\ g$ de muestra dentro de un tubo de centrifugación de $50\ mL$, y anotar el peso exacto de muestra utilizada redondeando a $0.001\ g$;
2. Añadir $30.0\ mL$ de $BaCl_2\ 0.1\ M$ a cada tubo y agitar lentamente en un agitador “end – over – end” a $15\ rpm$ por $2\ h$;
3. Centrifugar ($15\ min$, $700\ rpm$) y filtrar el sobrenadante (SN) con un papel filtro *Whatman No. 41*;
4. Analizar los siguientes cationes en la solución SN con un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) u otro instrumento adecuado: Ca , Mg , K , Na , Al , Fe , y Mn . La dilución

^GLa diferencia entre la CEC y la CEC_e es que la primera evalúa el número total de puestos de carga negativa y la CEC_e evalúa solamente los puestos que están ocupados.

(10 – 100 cerrados) es usualmente requerida para Ca , K y Mg . La adición de 0.1 mL de solución de lantano a una alícuota de 10 mL de extracto diluido es requerida para la determinación de Ca y Mg por AAS.

Cálculo CEC

Primero se calculan los cationes intercambiables, con la ecuación (4.5).

$$M_i^+ = C \cdot \frac{0.03}{m} \cdot 1000 \cdot DF \quad (4.5)$$

M_i^+ : concentración de un catión adsorbido, $cmol(+)kg^{-1}$,

C : concentración del mismo catión medido en el extracto de $BaCl_2$, $cmol(+)L^{-1}$,

m : peso de la roca, g ,

DF : factor de dilución, si es aplicable (Ca , K y Mg).

A partir de la ecuación (4.5), se puede calcular la CEC efectiva con la siguiente ecuación:

$$CEC_e = \sum M_i^+ \quad (4.6)$$

CEC_e y M_i^+ están en $cmol(+)kg^{-1}$, y como $1 cmol(+)kg^{-1} = 1 meq/100 g$, entonces la CEC en la ecuación (4.6) estará dada en $[meq/100 g]$.

Nota Por simplicidad, los estándares AAS son usualmente hechos diluyendo un concentrado de $1000 mg L^{-1}$ a menores valores de $mg L^{-1}$ adecuados para el rango del instrumento que esté siendo utilizado. Se calibra la máquina utilizando el correspondiente valor $cmol(+)L^{-1}$; los valores de conversión son como se muestra a continuación [9]:

$$1 mgL^{-1} Ca = 4.99 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Mg = 8.23 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} K = 2.56 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Na = 4.35 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Al = 11.12 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Fe = 5.37 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

$$1 mgL^{-1} Mn = 3.64 \times 10^{-3} cmol(+)L^{-1}$$

Comentarios, limitaciones

Pueden surgir problemas si este método se utiliza con rocas salinas que contengan niveles muy altos de sulfatos (SO_4), debido a que el sulfato de bario $BaSO_4$ precipitará [9].

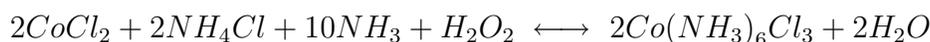
4.4.3 Método de cloruro de hexamincobaltato

Principio

El método del cloruro de hexamincobaltato es un método de medición de la CEC sin presencia de un buffer. Este método consiste en saturar en exceso la muestra con cloruro de hexamincobaltato (3 – 7 veces la CEC esperada) para que el catión hexamincobaltato $Co(NH_3)_6^{3+}$ se fije a los sitios de intercambio; entonces se mide con AAS la concentración de cobalto, cuya variación es proporcional a la CEC [7, 36].

La CEC se calcula por la diferencia entre la cantidad añadida y remanente de Co^{3+} en la solución; el Co^{3+} adsorbido calculado corresponde a la CEC de la muestra a un pH cercano al del yacimiento [36].

El $Co(NH_3)_6Cl_3$ es un catión organometálico, obtenido por la oxidación de una solución amoniacal de cloruro de cobalto que contiene cloruro de amonio en presencia de carbón activado como catalizador, como se puede observar en la siguiente reacción [36]:



El átomo de cobalto es hexacoordinado para los NH_3 , como se observa en la Figura 4.5. El radio del hexamincobaltato es aproximadamente de 0.325 nm, lo que puede explicar los fenómenos de la limitación estérica en una superficie interlamilar de una arcilla y la escasa fuerza iónica.

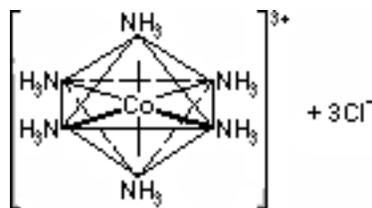


Figura 4.5: Molécula del cloruro de hexamincobaltato.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

Aparatos y materiales

Frasco ámbar a prueba de luz, Tubo de centrifugación de 150 mL (los necesarios), Agitador rotatorio, Máquina de centrifugación.

Reactivos

- Solución de cloruro de hexamincobaltato ($Co(NH_3)_6Cl_3$, $mw = 267.50$), (1/60) mol L^{-1} (0.05 mol(+) L^{-1}). Pesar 4.4583 de $Co(NH_3)_6Cl_3$ y disolver en 1 L de agua (1 mL

= 0.05 meq CEC); preparar una nueva cada semana y guardar en un frasco ámbar a prueba de luz.

Procedimiento

1. Pesar 4 g de muestra en un tubo de centrifugación de 150 mL;
2. Añadir 100 mL de solución de cloruro de hexamincobaltato N/20.

La concentración debe ser ajustada como una función de la CEC y estar adecuada para un mínimo de 2 y un máximo de 7 veces el valor teórico de la CEC. Alternativamente el peso de la muestra arcillosa puede ser cambiado. Por ejemplo, para una concentración de 0.05 mol(+)L⁻¹, 100 mL de reactivo representa 5 mmol(+) de la CEC; entonces, es posible medir la CEC de una muestra de 2 g montmorillonita con una CEC de aproximadamente 100 cmol(+)kg⁻¹ con la debida precisión;

3. Mezclar y agitar en el agitador rotatorio durante 2 h;
4. Centrifugar a 5000 rpm durante 5 min y recuperar el sobrenadante.

Cálculo CEC

Valorar Co³⁺ (CEC) por espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Los resultados de la CEC se expresan en meq/100 g, sabiendo que 1 cmol(+)kg⁻¹ = 1 meq/100 g.

Comentarios, limitaciones

Este método permite procesar muchas muestras simultáneas en forma rápida, de 2 a 3 h, lo cual aventaja a otros métodos, como el del acetato de amonio a pH 7.0 [53]. A pH alcalino, el compuesto puede ser descompuesto dando una sobreestimación de la CEC^H. Es soluble en pequeña cantidad de carbonatos, lo cual permite la cuantificación de calcio intercambiable en rocas no muy calcáreas. El análisis se puede realizar en general en todo el núcleo o en fracciones de arcilla. Se obtienen valores que son generalmente bajos, pero muy adecuados para las mediciones repetitivas de muestras de rocas *arcillosas ácidas* con cargas variables [36].

4.4.4 Método de azul de metileno

Principio

La prueba de azul de metileno (MBT) es un método sin presencia de un buffer, que ocupa cationes orgánicos; se utiliza con frecuencia para determinar la CEC de la arcilla (también su

^HCornell y Aksoyoglu (1991), citado por [36]

superficie específica) debido a su rapidez, sencillez y sus buenos niveles de reproducción. Este método consiste en la medición de la cantidad del catión azul de metileno que es adsorbido por las cargas negativas de una muestra arcillosa cuando ésta adsorbe al máximo una solución acuosa de cloruro de azul de metileno [25, 36].

Después de agregar el cloruro de azul de metileno a una suspensión arcillosa en incrementos regulares y constantes, se mezcla la suspensión durante algún tiempo para que el catión azul de metileno sea adsorbido sobre la superficie del mineral arcilloso, reemplazando los cationes en la capa difusa. Entonces, sobre un papel filtro se coloca una gota de la suspensión la cual se absorbe por capilaridad formando una marca circular. El ensayo termina cuando un halo de color azul claro se forma concéntricamente alrededor de la gota sobre el papel, como lo muestra la Figura 4.6. Este es el “punto final” que indica el exceso de azul de metileno en el fluido, es decir, la saturación de la superficie del mineral arcilloso [32].

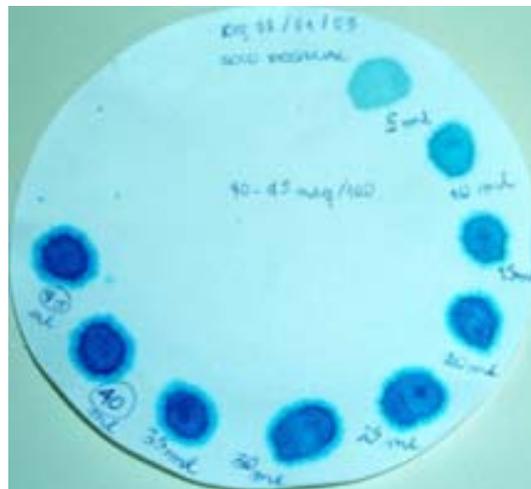


Figura 4.6: Determinación de la CEC por el método de azul de metileno.

El procedimiento anterior es el comúnmente empleado; pero también se presenta la descripción de Pansu y Gautheyrou [36], una metodología que utiliza AAS para cuantificar el catión azul de metileno. El catión de azul de metileno AM , cuya molécula se observa en la Figura 4.7, tiene las siguientes características y datos físicos y químicos:

- Nombre: metiltioninio cloruro, 3, 7 – Bis (dimetilamino) fenazationio cloruro,
- Fórmula molecular: $C_{16}H_{18}N_3S Cl \cdot xH_2O$ ($x=3-5$, lo común es $x=3$),
- Peso molecular: $mw = 319.86 \text{ g/mol}$,
- Punto de fusión: 180°C ,

- Densidad aparente: 500 kg/m^3 ,
- Solubilidad en agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$: 50 g/L ,
- Descomp. Térmica: desde $180 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Forma prismática: con dimensiones de longitud \times ancho \times espesor mínimo = $(16.0 - 17.0) \times (7.6 - 8.4) \times (3.25 - 4.7)$, respectivamente,
- Área de plan proyectada (superficie cubierta por un catión): $1.216 - 1.428 \text{ nm}^2$, en promedio 1.30 nm^2 (relativamente grande); aunque puede ser menor dependiendo de la orientación del catión con respecto a la superficie de la arcilla que los absorbe.

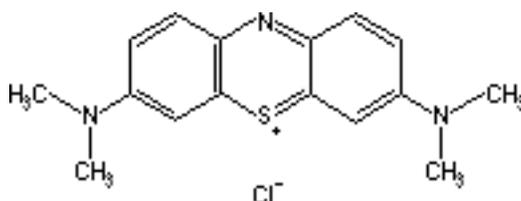


Figura 4.7: Molécula del catión de azul de metileno, correspondiente al cloruro azul de metileno $C_{16}H_{18}N_3S^+ \cdot Cl^-$ ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$).

El catión de azul de metileno durante el contacto con la solución acuosa y los materiales cargados negativamente adsorbe rápidamente moléculas por medio de un mecanismo de intercambio iónico irreversible. Debido al tamaño del catión la velocidad de adsorción decrece, mientras que el intercambio de posiciones ha sido ocupado.

Metodología del API

*Procedimiento*¹

1. Pesar 0.5 g de núcleo o muestra arcillosa, y colocar en un matraz Erlenmeyer, previamente lavado con agua desionizada;
2. Se agregan 10 mL de agua destilada o desionizada;
3. Dispersar en 15 mL de agua oxigenada al 3%;
4. Añadir 0.5 mL de H_2SO_4 5.0 N ;
5. La suspensión anterior se agita y calienta a $38 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min . La temperatura no debe exceder los $60 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que a temperaturas mayores que ésta la arcilla sufre cambios en su estructura; por lo mismo tampoco se permite hervir hasta secarse;

¹API. American Petroleum Institute, Recommended Practice "RP 13B Standard Procedure For Testing Fluids", Section 9 Chemical Analysis. Cation Exchange Capacity, A.P.I RP 13B Eighth Edition Washington, D.C. April 1980. pp 23 - 24. Referencia citada por González [19].

- Después, se diluye la mezcla a 50 mL agregando agua destilada y continua agitándose, sólo que ahora la agitación debe realizarse en una parrilla fría.

En seguida, y continuando con la agitación, se lleva a cabo la titulación de la mezcla con azul de metileno (0.01 meq/L) como se describe:

- Se agrega 1 mL de solución de azul de metileno 10 g/L al matraz, se esperan 2 min y con una varilla de vidrio se toma una gota la cual se coloca sobre un papel filtro;
- Si aparece un halo azul alrededor de la gota es necesario esperar 1 min (sin adicionar azul de metileno) y tomar nuevamente una gota para colocarla debajo de la anterior;
- Si el halo aparece nuevamente en esta gota significa que se ha alcanzado el punto final, en caso contrario se sigue agregando azul de metileno hasta que el halo aparezca en ambas gotas;
- La aparición del halo indica que la arcilla ya ha agotado sus cationes intercambiables y por lo tanto no puede seguir adsorbiendo más moléculas de azul de metileno.

Cálculo CEC

$$CEC = \frac{C_h \cdot V_m \cdot C_m}{W_s} \quad (4.7)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, meq/100 g de lutita,

C_h : constante volumétrica = 100,

V_m : volumen de la solución de azul de metileno,

C_m : concentración de azul de metileno, 0.01 meq/L,

W_s : peso de núcleo usado.

Metodología ASTM

Según la *ASTM* [3], este método de prueba abarca la medición de la adsorción del azul de metileno teñido por una arcilla, lo que es calculado como “índice de azul de metileno” para esa arcilla. Las pruebas realizadas en muchas arcillas generalmente indican que existe una relación lineal entre el índice de azul de metileno y propiedades fundamentales de la arcilla, tales como la capacidad de intercambio catiónico y la superficie específica.

Aparatos y materiales

Balanza con precisión de 0.01 g, Mezcladora, pH-metro o papel pH, Vaso de precipitados de 600 mL, Bureta de 25 mL, Gotero medicinal o barra agitadora de vidrio, Papel filtro *Baroid* N° 987.

Reactivos

- Agua destilada o de igual pureza, a menos que se indique de otra manera,
- Solución de azul de metileno ($1 \text{ mL} = 0.01 \text{ meq}$), almacenada en recipiente oscuro,
- Ácido sulfúrico (0.1 N).

Procedimiento

1. Pesar 2.00 g de arcilla preparada como lo indica el tratamiento previo para muestras descrito al inicio de esta sección, y colocar en un vaso de precipitados de 600 mL . Si la arcilla no puede ser probada inmediatamente después del secado, deberá almacenarse en un desecador adecuado;
2. Añadir 300 mL de agua destilada al vaso de precipitados y agitar con el mezclador hasta que la arcilla esté uniformemente dispersa;
3. Determinar el pH de la mezcla y añadir suficiente ácido sulfúrico para llevar al pH dentro del rango de $2.5-3.8$. Continuar agitando mientras que el pH esté ajustándose y continuar agitando durante 10 o 15 min después de la última adición del ácido;
4. Probar nuevamente el pH de la mezcla, añadiendo ácido adicional si es necesario restaurar el pH al rango de $2.5 - 3.8$;
5. Con la mezcla todavía bajo el mezclador, llenar la bureta con la solución de azul de metileno, añadir 5 mL de la solución a la mezcla, y agitar durante 1 a 2 min ;
6. Remover una gota de la mezcla (ya con el AM), utilizando el gotero o la barra agitadora de vidrio, y colocarla en el borde del papel filtro;
7. Observar la apariencia de la gota sobre el papel filtro. El punto final es indicado por la formación de un halo (aureola) azul claro alrededor de la gota. Continuar añadiendo la solución de azul de metileno a la papilla en incrementos de 1.0 mL con de 1 a 2 min de agitación después de cada adición; luego probar (inciso 6), hasta que el punto final sea alcanzado. Para arcillas con relativamente altos índices de azul de metileno, la prueba puede empezar después de que dos o incluso tres adiciones de 5 mL hayan sido hechas para ahorrar tiempo. Permitir de 1 a 2 min de agitado después de cada incremento de 5 mL ;
8. Después de que el punto final sea alcanzado, continuar agitando durante 2 min y repetir la prueba.

Cálculo CEC

El índice de azul de metileno, que puede considerarse equivalente a la *CEC*, se calcula de la siguiente manera:

$$MBI = \frac{E \cdot V}{W} \cdot 100 \quad (4.8)$$

MBI : índice de azul de metileno para la arcilla, *meq/100 g de arcilla*,

E : *meq* de *AM* por *mL*, recordando que $1 \text{ mL} = 0.01 \text{ meq}$,

V : *mL* de solución de *AM* requeridos para la titulación,

W : gramos de muestra seca, *g*.

La precisión de este método de prueba es $MBI_{calculado} \pm 0.25 \text{ meq/100 g}$ de arcilla.

Metodología de Pansu y Gautheyrou [36]

Procedimiento

1. Se prepara una suspensión de muestra arcillosa en agua. Una muestra de arcilla de 20 *mL* en solución al 0.5% es suficiente;
2. Los cationes de intercambio en la arcilla se convierten a una especie iónica única, de preferencia en iones Na^+ ya que la saturación de éstos es mejor con el azul de metileno; otros cationes como el K^+ potasio retrasan la absorción de este reactivo colorante;
3. Se titula la muestra en suspensión con la solución de azul de metileno. El período de incubación de la arcilla homoiónica Na^+ con la coloración del intercambiador (azul de metileno) dura de 1 a 15 días dependiendo de la arcilla;
4. La muestra se filtra y percola en un filtro *Milipore* de 0.45 *micras*;
5. La absorción se mide con un espectrofotómetro (Colorímetro) a 662 *nm* para el azul de metileno.

Comentarios, limitaciones

El catión de azul de metileno puede ser acomodado dentro del espacio laminar de una montmorillonita (esmeclita) altamente expandida; pero no puede ser adsorbido dentro del espacio interlaminar de arcillas que solamente tienen una expansión laminar limitada [11, 25]. Si la cantidad aproximada del teñido de azul de metileno se conoce de pruebas previas, entonces pueden usarse incrementos más grandes al inicio del procedimiento.

La arcilla se acidifica previamente a la titulación para que tenga carga superficial constante; por lo tanto la adsorción tomará lugar solamente en los sitios de carga permanente

los cuales son debidos a la sustitución isomórfica en los minerales de arcilla. Debido a su baja CEC, los materiales no arcillosos presentes (cuarzo, feldespato, calcita, etc.) no adsorberán el tñido de azul de metileno y de esta manera la cantidad de azul de metileno adsorbido por la muestra es directamente proporcional a la CEC de los minerales de arcilla presentes. Por otro lado, el tratamiento con peróxido de hidrógeno tiene por objeto eliminar el efecto de las materias orgánicas tales como carboximetilcelulosa, poliacrilatos, lignosulfonatos y lignitos.

La capacidad de azul de metileno (*MBI*) y la capacidad de intercambio de cationes no son totalmente iguales; normalmente la primera es un poco menor que la CEC real del yacimiento. La prueba del azul de metileno (*MBT*) es una técnica sencilla, económica y conveniente para el campo debido a sus resultados rápidos. Sin embargo, se sabe que el *MBT* no es muy fiable en comparación con los otros métodos.

Preparación de la solución de azul de metileno de 10 g/L [33]

1. Emplear azul de metileno [$C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot xH_2O$ ($x = 2$ a 3)] de pureza igual o superior a 98.5%;
2. Determinar el contenido en agua W del polvo de azul de metileno como sigue: Pesar unos 5 g de polvo de azul de metileno y anotar la masa M_h redondeada a la fracción de 0.01 g más próxima. Secar este polvo a $(100 \pm 5) ^\circ C$ hasta una masa constante. Dejar enfriar en el desecador y a continuación, pesar inmediatamente tras extraerlo del desecador. Anotar la masa en seco M_g , redondeada a la fracción de 0.01 g más próxima;
NOTA: El polvo de azul de metileno se puede modificar a temperaturas superiores a $105 ^\circ C$. Calcular y anotar el contenido en agua W , redondeando al 0.1% más próximo, a partir de la siguiente ecuación: $W = \frac{M_h - M_g}{M_g} \cdot 100$; donde M_h es la masa del polvo de azul de metileno en g, M_g es la masa del polvo de azul de metileno seco en g. W deberá determinarse para la preparación de cada nuevo lote de solución colorante;
3. Tomar una masa de polvo de azul de metileno de $[(100 + W)/10] g \pm 0.01 g$ (equivalente a 10 g de polvo seco);
4. Calentar entre 500 mL y 700 mL de agua destilada o desmineralizada en un vaso de precipitados, hasta alcanzar una temperatura no superior a $40 ^\circ C$;
5. Agitar el contenido del vaso de precipitados mientras se vierte lentamente el polvo de azul de metileno en el agua caliente. Continuar agitando durante 45 min, hasta la completa disolución del polvo de azul de metileno; después enfriar hasta los $20 ^\circ C$;
6. Verter a un matraz de 1 L de capacidad. Enjuagar con agua destilada o desmineralizada para asegurar el vertido completo del colorante al matraz. Asegurarse de que el matraz y el agua están a una temperatura de $20 \pm 1 ^\circ C$ para cumplir con la calibración del matraz y añadir más agua destilada o desmineralizada hasta alcanzar la marca de 1 L en la graduación;
7. Sacudir el matraz para asegurar la completa disolución del polvo y verter el contenido en una botella de vidrio tintado de conservación;
8. Se deberán anotar los siguientes detalles en la etiqueta de la botella de conservación: a) Solución de azul de metileno de 10 g/L, b) La fecha de preparación, c) La fecha límite de uso;
9. La solución de azul de metileno deberá emplearse antes de los 28 días transcurridos desde su preparación. La solución colorante preparada deberá conservarse en un sitio oscuro.

4.4.5 Método de acetato de amonio en presencia de un buffer a pH 7.0

Principio

El método de acetato de amonio ocupa un sistema en presencia de un buffer con un catión índice que es el amonio (NH_4^+) en una solución de acetato de amonio (CH_3COONH_4 , $mw = 77.08$ g/mol, 1 M) con un pH de 4.0, 7.0 o 9.0. El método a pH 7.0 es el más comúnmente usado; en éste, la muestra es saturada con el catión índice NH_4^+ en un medio con un buffer a pH 7.0. El NH_4^+ se adsorbe y ayuda a que una cantidad equivalente de cationes intercambiables se mueva de la superficie arcillosa. El exceso de cationes se elimina con algún disolvente; después, la CEC se puede calcular de distintas maneras, como lo indican los métodos presentados aquí.

El método de acetato de amonio a pH 7.0 puede cambiar el paso de centrifugación por uno de lixiviación que puede utilizar tanto una pequeña cantidad de muestra molida como un núcleo sin destruir; esto se hace para evitar la pérdida de la muestra por dispersión o intercambios incompletos. Una muestra de roca lixiviada con una solución salina tiene el poder de adsorber el catión de la solución percolante y liberar una cantidad equivalente de otros cationes. De esta manera, una roca lixiviada con solución de acetato de amonio adsorberá algunos iones NH_4^+ y liberará Ca^{2+} , Mg^{2+} y otros iones los cuales aparecerán en el lixiviado [21]. Los métodos que ocupan lixiviación sin centrifugación son los de Barton et al. [4], Bear [6] y Hill y Milburn [22].

Metodología de Pansu y Gautheyrou

El catión se mueve por el ión K^+ de una solución estándar de cloruro de potasio sin buffer (o de acetato de sodio a pH 7.0, o de cloruro de sodio). Para medir la CEC el NH_4^+ puede ser titulado mediante la destilación y el análisis volumétrico o espectrocolorimetría automatizada [36].

Aparatos y materiales

Tubo de centrifugación de 100 mL con taparroasca, Máquina de centrifugación, Mezclador vórtex, Matraz de destilación Kjeldahl de 600 mL.

Reactivos

- Acetato de amonio 1 mol L^{-1} , pH 7.0. Pesar 770.08 g de CH_3COONH_4 ($mw = 77.08$) o diluir 600 mL de ácido acético glacial ($CH_3 - COOH$, $mw = 60.05$) en aproximadamente

9 L de agua desionizada y gradualmente añadir 750 mL de amoníaco (NH_4OH , $d = 0.90$); dejar enfriar y comprobar el pH ; ajustar el pH a 7.0 con amoníaco o ácido acético y completar a 10 L con agua desionizada;

- Etanol. 80% de etanol 96° + 20% de agua desionizada;
- Cloruro de potasio, 1 mol L^{-1} . Disolver 745 g de KCl ($mw = 74.5$) en aproximadamente 9 L de agua desionizada, después equilibrar la temperatura, completar a 10 L con agua desionizada;
- Reactivo Nessler (prueba). (a) Pesar 45.5 g de yoduro de mercurio (HgI_2 , $mw = 454.45$) y 35.0 g de yoduro de potasio (KI , $mw = 166.02$), disolver en un poco de agua; (b) pesar 112 g de hidróxido de potasio (KOH , $mw = 56.10$) y disolver en 500 mL de agua desionizada (de la cual el CO_2 se ha eliminado hirviendo durante 1 h y el agua fue almacenada a salvo del aire durante el enfriamiento); mezclar (a) y (b) y llevar a 1 L, almacenar en una botella café a prueba de luz protegida del aire; preparar una nueva cada semana, en la presencia del ión amonio el reactivo da un color amarillo – café (o floculación de café si los contenidos de amonio son muy elevados);
- Reactivo Taschiro. Mezclar una parte de rojo de metilo de 0.1% en etanol y tres partes de verde de bromocresol 0.1% en etanol;
- Magnesia pesada calcinada. $Mg(OH)_2$, $mw = 58.34$;
- Ácido bórico. (H_3BO_3 , $mw = 61.84$) 2% en agua;
- Ácido sulfúrico. Solución estándar $1/40 \text{ mol L}^{-1}$ ($N/20$);
- Fenolftaleína. 1% de fenolftaleína en etanol.

Procedimiento usando destilación al vapor

Intercambio con el ión amonio

1. Pesar 2 g (o 5 g si la CEC es débil) de muestra;
2. Poner la muestra en un tubo de centrifugación de 100 mL con taparroca y añadir 30 mL de solución de acetato de amonio 1 mol L^{-1} a pH 7.0;
3. Homogeneizar en el mezclador vórtex durante 2 min;
4. Dejar en contacto durante la noche;
5. Agitar de nuevo en el mezclador vórtex por 2 min y centrifugar a 5000 rpm durante 5–10 min;
6. Decantar el sobrenadante el cual debe ser límpido, sin pérdida de muestra;

7. Suspender de nuevo en 30 mL de acetato de amonio en el mezclador vórtex y dejar en contacto durante 15 min;
8. Centrifugar y decantar el sobrenadante, añadir al primero;
9. Repetir este tratamiento por tercera vez, mezclando todos los sobrenadantes;
10. Titular los cationes intercambiables (Ca , Mg , K , Na) en la solución sobrenadante.

Lavado del exceso del ión amonio

1. Añadir 30 mL de etanol al 80%;
2. Homogeneizar en el mezclador vórtex;
3. Centrifugar y desechar el alcohol sobrenadante;
4. Repetir el tratamiento con cuidado para evitar la pérdida de muestra;
5. Usando el reactivo Nessler, comprobar la ausencia de amonio en el tercer alcohol sobrenadante.

Desplazamiento del ión amonio

1. Añadir 30 mL de solución de KCl 1 mol L^{-1} ;
2. Agitar en mezclador vórtex y dejar en contacto durante 30 min;
3. Centrifugar y recuperar el sobrenadante con cuidado para evitar la pérdida de muestra;
4. Repetir este tratamiento dos veces, mezclar todos los sobrenadantes;
5. Enjuagar cuidadosamente la solución de extracción en un matraz de destilación Kjeldahl de 600 mL (la solución también puede ser mantenida con titulación de amonio por colorimetría automatizada).

Titulación del ión amonio por destilación al vapor

1. Inmediatamente proceder a la destilación al vapor después de añadir 5 g de magnesia calcinada y una gota de fenolftaleína en el matraz de Kjeldahl (si un color rosa no aparece, añadir más magnesia para obtener un medio alcalino);
2. Colectar el destilado (aproximadamente 100 mL) en 20 mL de ácido bórico al 2% que contiene 3 gotas de indicador Taschiro;
3. Titular con solución de H_2SO_4 (1/40) mol L^{-1} hasta que la solución se vuelva de color rosa grisáceo.

Cálculo CEC

Un mL de H_2SO_4 1/40 mol L^{-1} titula 0.05 meq de la CEC. Para V mL de solución de ácido sulfúrico, la CEC se expresa en meq/100 g como lo indica la ecuación (4.9):

$$CEC = V \cdot 0.05 \cdot 100 \quad (4.9)$$

Procedimiento alternativo usando colorimetría automatizada

Esta alternativa se refiere únicamente a la titulación final del ión NH_4^+ , mientras que los otros procedimientos de extracción y desplazamiento permanecen sin cambios. En medio alcalino y en presencia de hipoclorito de sodio, el ión NH_4^+ resulta en una coloración azul catalizada por nitroprusiato de sodio. La intensidad del color es proporcional a la cantidad de iones de NH_4^+ y, por lo tanto, a la CEC.

Reactivos

- **Solución madre de amonio.** Disolver 0.4717 g de sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$, $mw = 132.14$) en agua destilada y diluir a 1 L; la solución contiene $100 \mu g (NH_4^+ - N) mL^{-1}$, almacenar en una botella café a prueba de luz en el refrigerador;
- **Solución de amonio $2 \mu g (NH_4^+ - N) mL^{-1}$.** Diluir 4 mL de solución madre en 200 mL;
- **Rango estándar para el amonio.** En matraces volumétricos de 25 mL, poner 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 μg de $NH_4^+ - N$ (0–6 mL de $2 \mu g (NH_4^+ - N) mL^{-1}$ de solución de amonio) y añadir 15 mL de reactivo $NaCl$ o KCl utilizado para el desplazamiento del ión amonio (o la misma cantidad que el volumen realmente utilizado, ver “Desplazamiento del Ión Amonio”); completar a 25 mL con agua desionizada;
- **Reactivo nitroprusiato de sodio ($Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$, $mw = 297.95$).** Disolver 68 mg en 100 mL de agua desionizada, homogeneizar y almacenar en un frasco ámbar a prueba de luz en el refrigerador;
- **Reactivo fenol ($mw = 94.11$).** Disolver 7 g de fenol en 100 mL de agua desionizada, almacenar en un frasco café a prueba de luz en el refrigerador;
- **Reactivo hipoclorito amortiguado.** Disolver 1.480 g de hidróxido de sodio ($NaOH$) en aproximadamente 70 mL de agua desionizada, añadir 4.98 g de fosfato anhidro disódico (Na_2HPO_4 , $mw = 141.98$), homogeneizar y después completar la disolución añadiendo 20 mL de una solución al 5% de hipoclorito de sodio ($NaClO$) preparada recientemente, el pH debe estar entre 11.4 y 12, llevar a 100 mL con agua desionizada;
- **EDTA disódico.** Disolver 6 g de sal de sodio etilendiamin–tetra–acética ($C_{10}H_{14}O_8K_2Na_2 \cdot 2H_2O$, $mw = 336.24$) en aproximadamente 80 mL de agua desionizada; cuando la di-

solución esté completa, ajustar a pH 7.0 con hidróxido de sodio y completar a 100 mL .

Titulación del ión amonio por colorimetría automatizada

1. Tomar una alícuota filtrada de la solución final KCl de la CEC (de 3 a 5 mL dependiendo de la concentración);
2. Añadir en un matraz volumétrico de 25 mL , homogeneizando después de cada adición:
 - 1 mL de reactivo $EDTA$,
 - 2 mL de reactivo fenol,
 - 2 mL de reactivo nitroprusiato,
 - 4 mL de reactivo hipoclorito con buffer.
3. Llevar a 25 mL con agua desionizada;
4. Poner en baño de agua a 40 °C durante 30 min , dejar enfriar durante 15 min y medir la absorción a 636 nm .

La destilación directa de la muestra permite que los errores sean evitados mediante la eliminación de tres sub-etapas de la saturación por el contraión, con el riesgo de pérdidas. Pero la destilación puede resultar en un error positivo por la liberación de NH_4^+ a partir de materia orgánica, sobre todo si se utiliza soda en lugar de magnesia.

Metodología de Carter

Este método fue desarrollado por Lavkulich^J para el análisis estándar de un amplio rango de tipos de roca. Involucra menos pasos que otros métodos similares, se utiliza una muestra relativamente grande de tamaño, y además no hay paso de decantación que pueda causar pérdida de la muestra.

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de 100 mL con tapones, Agitador recíproco, Embudos Büchner de 55 mm de diámetro y matraces filtrantes de 500 mL conectados a una línea de vacío de baja presión, Papel filtro *Whatman No. 42*.

Reactivos

- Acetato de amonio 1 M . Disolver 77.08 g de NH_4OAc con agua destilada y desionizada y llevar a volumen en un matraz volumétrico de 1000 mL . Ajustar el pH a 7.0 con hidróxido de amonio o con ácido acético;

^JLavkulich (1981). Citado por Carter [9]

- Isopropanol;
- Cloruro de potasio 1 M. Disolver 74.6 g de KCl con agua destilada y desionizada y hacer a volumen en un matraz volumétrico de 1000 mL;
- Solución de amonio estándar 200 mg L^{-1} N. Disolver 0.238 g de $(NH_4)_2SO_4$ (secado por 3 – 4 h a 40 °C) en 100 mL de agua destilada y desionizada y luego diluir a volumen en un matraz volumétrico de 250 mL. Preparar estándares diluidos (10, 20, 40, y 80 mg L^{-1} de la reserva de 200 mg L^{-1});
- Preparar estándares de Ca , Mg , K y Na usando NH_4OAc 1 M como matriz.

Procedimiento

1. Para muestras bajas en materia orgánica, pesar 10 g de roca en un tubo de centrifugación de 100 mL. Para muestras altas en contenido de materia orgánica, pesar 2 o 5 g. Preparar un blanco e incluir una muestra de control de calidad;
2. Añadir 40 mL de NH_4OAc 1 M al tubo de centrifugación, taparlo y agitar por 5 min en un agitador recíproco a 115 rpm. Quitar los tubos del agitador, agitar para enjuagar y hacer caer la roca adherida a las paredes del tubo, y luego dejar reposar de la noche a la mañana;
3. Agitar de nuevo el tubo por 15 min. Preparar los embudos Büchner con el papel filtro y colocarlos sobre matraces filtrantes de 500 mL;
4. Transferir los contenidos de los tubos a los embudos con succión aplicada. Enjuagar los tubos y sus tapones con NH_4OAc 1 M de una botella de lavado;
5. Lavar la roca en el embudo Büchner con cuatro porciones de 30 mL de NH_4OAc 1 M. Dejar a cada porción escurrir completamente antes de añadir la siguiente, pero no permitir que la roca se seque o se agriete;
6. Transferir el lixiviado a un matraz volumétrico de 250 mL, enjuagar el matraz filtrante y hacer a volumen con NH_4OAc 1 M. Mezclar bien y guardar una porción del extracto para análisis de Ca , Mg , K y Na . Mantener las muestras refrigeradas previas al análisis;
7. Reemplazar los embudos que contienen la roca saturada con amonio en los matraces filtrantes. Para remover el NH_4OAc residual de la roca, lavar ésta en el embudo Büchner con tres porciones de 40 mL de isopropanol, de nuevo dejando a cada porción escurrir completamente antes de añadir la siguiente. Desconectar (desviar) la succión después del último lavado y antes de que la roca se seque. Desechar los lavados de isopropanol y

enjuagar bien el matraz con agua de la llave seguida de agua destilada y desionizada;

8. Reemplazar los embudos en los matraces y lixiviar la roca con cuatro porciones de 50 mL de KCl 1 M, de nuevo dejando que cada porción escurra completamente antes de añadir la siguiente. Transferir el lixiviado a un matraz volumétrico de 250 mL. Enjuagar el matraz filtrante dentro de un matraz volumétrico con agua destilada y desionizada, y aforar con agua destilada y desionizada. Mezclar bien y guardar una porción del extracto para el análisis de NH_4 con un autoanalizador.

Cálculo CEC

$$CEC(\text{cmol}(+)kg^{-1}) = mgL^{-1}N \cdot \frac{1\text{cmol}(+)}{140mg} \cdot \frac{0.25L}{g_{roca}} \cdot 1000gKg^{-1} \quad (4.10)$$

Recordando que $1\text{cmol}(+)kg^{-1} = 1\text{meq}/100\text{g}$.

Metodología de Bear [6]

Aparatos y materiales

Matraz Erlenmeyer de 250 mL (2), Matraz de succión de 500 mL, Matraz Kjeldahl de 600 mL, Aparato de destilación Kjeldahl, Embudo Büchner Coors No. 2, Papel filtro Whatman No. 2.

Reactivos

- Acetato de amonio 1 N, pH 7.0. Diluir 290 mL de ácido acético glacial en aproximadamente 2 L de agua. Diluir 350 mL de NH_4OH (28% de NH_3) en aproximadamente 2 L de agua. Mezclar las dos soluciones, ajustar el pH a 7.0 con pequeñas adiciones de NH_4OH o ácido acético, según sea necesario y diluir a 5 L;
- Alcohol etílico, 95%, pH 7.0. Ajustar a pH 7.0 con dilución de $NaOH$ o ácido, según sea requerido;
- Hidóxido de sodio. Solución $NaOH$ 1 M;
- Ácido bórico. Solución al 4%;
- Cloruro de sodio. Solución $NaCl$ al 10%;
- Ácido clorhídrico. Solución HCl 0.1 N;
- Indicador mezclado.

Procedimiento

1. Pesar 50 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL;
2. Añadir 100 mL de solución de NH_4OAc y agitar ocasionalmente por 2 h;

3. Filtrar con succión a través del papel filtro el cual debe estar colocado sobre el embudo Büchner, el cual a su vez está colocado dentro del matraz de succión de 500 mL;
4. Lavar la roca del matraz Erlenmeyer sobre el filtro con porciones de 50 mL de NH_4OAc , ocho veces o hasta que el filtrado sume 500 mL;
5. Guardar el filtrado como solución A, para la determinación de los cationes intercambiables;
6. Lavar la roca en el filtro con cinco porciones de 50 mL de alcohol etílico para remover el exceso de NH_4^+ ;
7. Desechar los lavados de alcohol, enjuagar el matraz de succión, y lixiviar la roca con 400 mL de solución de $NaCl$, también en porciones de 50 mL;
8. En todo el filtrado y lavado permitir a cada porción pasar a través de la roca antes de añadir la siguiente porción; pero evitar dejar secar la roca excesivamente porque esto forma grietas las cuales llevan a un lixiviado ineficiente de la roca;
9. Transferir lixiviados de $NaCl$ a un matraz Kjeldahl de 600 mL. Enjuagar el matraz de succión dentro del matraz Kjeldahl; añadir unos cuantos trocitos de parafina o unas cuantas gotas de alcohol octílico para prevenir el espumado excesivo, 0.2 g de gránulos de Zn , y 25 mL de solución de $NaOH$;
10. Conectar inmediatamente al aparato de destilación Kjeldahl y destilar por lo menos 150 mL en un matraz Erlenmeyer de 250 mL el cual contiene 50 mL de solución de ácido bórico;
11. Titular con HCl 0.1 N, usando el indicador mezclado.

Cálculo CEC

La CEC se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CEC = \frac{V \cdot N \cdot 100}{w} \quad (4.11)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, $meq/100 g$,

V : volumen de HCl , mL ,

N : normalidad de HCl ,

w : peso de muestra utilizada, g .

Metodología de Barton

Este método [4] no requiere la destrucción del núcleo.

Aparatos y materiales

Núcleo de 4 kg, 13 cm de diámetro, 20 cm de longitud, conservado lo más pronto posible después de sacarlo del pozo en manga de PVC de 16 cm de diámetro y 15 cm de longitud, y sellado en los extremos con espuma de poliuretano expandible. Se le deja establecerse durante toda una noche. Después el núcleo se coloca en un tubo de PVC cubierto con manga de plástico para mantener su humedad y se lleva a laboratorio para su análisis.

Reactivos

- Acetato de amonio NH_4OAc , 1 M, pH 7.0,
- Alcohol metílico,
- $NaCl$, al 10%, pH 3.0.

Procedimiento

1. El acetato de amonio se lixivia en el núcleo a una razón peso del núcleo : volumen de reactivo de 1 : 10. La razón del lixiviado se controla con una bomba peristáltica para que el estancamiento sea inhibido y la evaporación minimizada;
2. El núcleo se lava con alcohol metílico para eliminar el exceso de sal de amonio;
3. Se lixivia con la solución de $NaCl$ a razón núcleo : extractante de 1 : 25, esto es para determinar la CEC;
4. La solución eluyente se colecta, se mide volumétricamente y se analiza para el ión NH_4^+ ;
5. Al final de la lixiviación el núcleo se remueve del tubo PVC, se seca con aire y se pesa.

Cálculo CEC

El valor de la CEC se determina a partir del peso del núcleo y el volumen del segundo lixiviado.

Metodología de Hill y Milburn [22]

Reactivos

- Acetato de amonio estandarizado, pH 7.0

Procedimiento

1. El núcleo se monta como una columna de intercambio iónico (no se destruye);
2. A través del núcleo se hace fluir la solución de acetato de amonio;
3. La solución efluente se analiza para el ión NH_4^+ ;
4. Se corre un flujo lento de la solución de acetato de amonio, hasta que la concentración del ión NH_4^+ en la solución efluente y en la solución de entrada sea igual.

Cálculo CEC

La pérdida total del ión NH_4^+ en la muestra se calcula entonces con balance de masa y la capacidad de intercambio catiónico se calculada en miliequivalentes por centímetro cúbico de volumen poroso (Q_v).

Comentarios, limitaciones

El método de acetato de amonio es fácil de implementar y puede ser realizado en campo; aunque consta de un largo período de tiempo para completarse. El método es adecuado para muestras no calcáreas, con pH de 5.5 – 7.5 y carga permanente. En muestras con cargas ácidas variables la CEC es sobreestimada, debido a que la solubilidad en el acetato de amonio de los carbonatos de calcio y magnesio, el yeso, las sales solubles y la materia orgánica interfieren en el intercambio [36].

En arcillas 1 : 1 como la caolinita, el ión NH_4^+ no puede mover completamente a los iones Al^{3+} y H^+ ; mientras que en minerales 2 : 1 como la illita y montmorillonita, el NH_4^+ puede fijarse sobre la superficie arcillosa y se convierte en no intercambiable o puede no ser completamente desplazado. En este caso, el método de acetato de amonio no es adecuado para determinar la CEC debido a que disminuye su valor; entonces se preferirá el uso de otro catión índice como el Na^+ o el Ba^{2+} , ya que éstos se intercambian más completamente y son de fácil titulado [21, 36].

4.4.6 Método de acetato de sodio en presencia de un buffer a pH 8.2

Principio

El método de acetato de sodio es un método en presencia de un buffer a pH 8.2 que utiliza Na^+ como catión índice. Existen varios procedimientos para este método; en esta sección presentamos dos de ellos. Este método es adecuado para las muestras que contienen carbonatos y yeso y también se puede usar en suelos sálicos y sódicos.

Metodología de Pansu y Gautheyrou

Este método [36] incluye dos etapas:

- Los sitios catiónicos del complejo de intercambio están saturados por iones Na^+ en forma de cloruro o acetato como marcadores en una solución que contiene 60% de etanol a 95°

para limitar la solubilización de las formas no intercambiables;

- El contraión Na^+ se extrae con un catión de Mg^{2+} en solución de nitrato.

El Na^+ y el cloruro se titulan en el extracto final. El exceso soluble de Na^+ en la solución de extracción se puede deducir del Na^+ total medido dando el Na^+ intercambiable que equivale a la CEC [36]. En muestras de roca salina pueden tenerse algunas dificultades, por lo que se sugiere que el pH de la solución de saturación (acetato de sodio) se ajuste al pH de la muestra en un medio acuoso (pH del yacimiento) y se incluya una segunda etapa con una solución de nitrato de magnesio a pH 8.6.

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de 100 mL con taparrosca, Máquina de centrifugación, Mezclador vórtex, Tanque de ultrasonido.

Reactivos

- Solución de saturación 0.4 mol L^{-1} de acetato de sodio y 0.1 mol L^{-1} de cloruro de sodio en 60% de etanol. Pesar 54.4320 g de acetato de sodio ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $mw = 136.09$) y 5.8450 g de cloruro de sodio ($NaCl$, $mw = 58.45$); disolver en aproximadamente 300 mL de agua desionizada; añadir 600 mL de etanol puro al 95% y ajustar el pH a 8.2 con 6 mol L^{-1} de sosa; completar a 1 L con agua desionizada; titular los iones sodio y cloruro y determinar la relación $Na^+ : Cl^-$ de la solución;
- Solución de extracción de 0.25 mol L^{-1} de nitrato de magnesio. Pesar 6.411 g de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $mw = 256.43$) y disolver en aproximadamente 900 mL de agua desionizada; completar a 1 L.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra en un tubo de centrifugación de 100 mL con taparrosca.

Saturación

1. Añadir 33 mL de solución de saturación (si la conductividad eléctrica del contenido de sal es superior a 4 mmhos cm^{-1} primero llevar a cabo una extracción preliminar con 33 mL de agua desionizada);
2. Centrifugar a 2,500 rpm durante 5 min y decantar el sobrenadante teniendo cuidado de evitar la pérdida de muestra;
3. Añadir 33 mL de solución de saturación y agitar el tubo en el mezclador vórtex para eliminar el pellet de centrifugación y, a continuación, en un tanque de ultrasonido durante 30 s para dispersar la muestra;

4. Agitar durante 5 *min*, centrifugar y decantar el sobrenadante;
5. Repetir este tratamiento dos veces y desechar las fracciones de líquido.

Desplazamiento del contraión sodio

1. Añadir 33 *mL* de solución de extracción de nitrato de magnesio al pellet de centrifugación;
2. Remover en el mezclador vórtex y agitar durante 5 *min*;
3. Centrifugar y decantar el sobrenadante en un matraz volumétrico de 100 *mL*;
4. Una vez más añadir 33 *mL* de la solución de extracción y repetir la extracción dos veces;
5. Mezclar los tres sobrenadantes, completar a 100 *mL* con la solución de extracción y homogeneizar.

Titulación del contraión sodio desplazado

1. Determinar el sodio total (Na^+_T) por fotometría de flama en $cmol\ L^{-1}$ en los extractos, utilizando rangos de calibración preparados en la solución de extracción de nitrato de magnesio.

Cálculo CEC

$$CEC = Na^+_T - Na^+_{soluble} \quad (4.12)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, $cmol(+)\ kg^{-1}$ ($meq/100\ g$),

Na^+_T : sodio total,

$Na^+_{soluble}$: sodio en la solución (exceso).

Metodología de Hesse [21]

Aparatos y materiales

Tubos de centrifugación de 50 cm^3 , con tapones de polietileno o de goma limpia (no corchos porque estos introducen errores), Máquina de centrifugación, Fotómetro de flama.

Reactivos

- Solución de acetato de sodio, 1 *M*. 136 $g\ dm^{-3}$ de acetato de sodio trihidratado y ajustado a *pH* 8.2;
- Solución de acetato de amonio, 1 *M*. Añadir 57 cm^3 de ácido acético glacial y 68 cm^3 de hidróxido de amonio fuerte a 800 cm^3 de agua. Diluir a 1 dm^3 y ajustar el *pH* a 7.0, ó
- Solución de acetato de magnesio, 0.5 *M*. 107 $g\ dm^{-3}$ de sal cristalina.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra en un tubo de centrifugación de 50 cm³, añadir 30 cm³ de solución de acetato de sodio y agitar por 5 min;
2. Centrifugar los tubos a 200 rps por aproximadamente 5 min hasta que el líquido sobrenadante esté claro;
3. Decantar y desechar el líquido y repetir la agitación y centrifugación cuatro veces más con porciones nuevas de solución de acetato;
4. Agitar la roca con 30 cm³ de etanol al 95% por 5 min, centrifugar y desechar el líquido. Repetir el lavado con etanol 3 veces;
5. Finalmente extraer la muestra con tres porciones de 30 cm³ de solución de acetato de amonio y coleccionar los extractos en un matraz graduado de 100 cm³. Ocasionalmente es necesario filtrar los extractos después de la centrifugación.
6. Diluir los extractos combinados a 100 cm³ y determinar el contenido de sodio, preferiblemente por fotometría de flama. Si se usa un procedimiento más rápido, uno que emplee electrodo de sodio, para determinar el contenido de sodio, hacer la extracción final con 3 porciones de acetato de magnesio en lugar de sal de amonio.

Cálculo CEC

$$CEC = \frac{10 \cdot C_{Na}}{m} \quad (4.13)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, meq/100 g,

C_{Na} : concentración de Na, meq/dm,

m : peso de la muestra, g.

Comentarios, limitaciones

Algunas rocas se vuelven pegajosas durante el proceso de saturación y es extremadamente importante asegurar la completa redispersión de la muestra en la siguiente solución añadida; para rocas que dan dificultades en este aspecto, sería mejor utilizar una técnica de lixiviado. Especialmente en zonas áridas, este método puede llevar a sobreestimar el Ca y Mg intercambiable por la disolución y extracción de carbonatos de Ca y Mg, o yeso. Es un método simple, rápido, confiable y suficientemente preciso para trabajos de rutina; aunque se debe tener cuidado para asegurar la adecuada dispersión y agitación de la muestra [21].

4.4.7 Método de cloruro de bario en presencia de un buffer de tri-etanol – amina a pH 8.1

Principio

Los cationes monovalentes como el Na^+ o el Li^+ (enlazados a aniones como acetato, formiato o cloruro), o cationes divalentes como el Ba^{2+} , el Ca^{2+} o el Mg^{2+} (enlazados con cloruros, nitratos o sulfatos), se han utilizado en combinación con la trietanolamina (TEA) para amortiguar el medio [36]. En el método de cloruro de bario – trietanolamina, la muestra es saturada por el catión índice Ba^{2+} en presencia de un buffer de TEA a pH 8.1; después, el catión Ba^{2+} es desplazado por el catión Mg^{2+} . La titulación del Mg^{2+} permite la determinación de la CEC .

Metodología de Pansu y Gautheyrou

La titulación del Ba^{2+} desplazado es llevada a cabo por flamometría a 489 nm o por espectrofotometría de absorción atómica y proporciona la CEC potencial a este pH ; esto se considera representativo de la cantidad básica adsorbida por una roca en presencia de caliza en equilibrio con el CO_2 del aire a presión normal [36].

Aparatos y materiales

Embudo Büchner pequeño, con un diámetro de 50 mm , Filtro fino, Matraz volumétrico de 200 mL , Flamómetro o equipo de absorción atómica.

Reactivos

- Solución amortiguada de cloruro de bario - trietanolamina. Pesar 61.077 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($mw = 244.31$), disolver en aproximadamente 900 mL de agua hervida desionizada libre de CO_2 , añadir 29.84 g de trietanolamina ($N(CH_2 - CH_2OH)_3$, $mw = 169.19$); homogeneizar y llevar a pH 8.1 con HCl , completar a 1 L , proteger el reactivo del contacto con el CO_2 atmosférico mediante el almacenamiento en una botella cerrada por un tubo de consumo de aire llenado con cal sodada;
- Solución de sustitución. Pesar 61.077 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, disolver en aproximadamente 900 mL de agua hervida desionizada libre de CO_2 , añadir 0.4 mL de la solución amortiguada anterior; completar a 1 L y protegerla del CO_2 atmosférico de la misma manera que la solución amortiguada;
- Solución de intercambio final. Pesar 123.21 g de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $mw = 256.43$) bien secado en un desecador; disolver en aproximadamente 900 mL

de agua desionizada, llevar a 1 L;

- **Indicador verde de bromocresol** (3,3', 5,5' tetrabromo *m* cresol sulfonaftaleína). Preparar una solución de 0.1% en agua;
- **Indicador mixto**. Pesar 1.250 g de rojo de metilo (ácido *p*-dimetilamino azobenceno *O*-carboxílico, $mw = 269.29$); pesar 0.825 g de azul de metileno (3,7 bis cloruro de fenazationio dimetilamino, $mw = 373.90$), disolver en 1 L de etanol 90° neutro.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra, añadir 25 mL de la solución amortiguada y homogeneizar;
2. Dejar en contacto durante 1 h evitando el contacto con el CO_2 atmosférico;
3. Transferir en el embudo Büchner equipado con el filtro para análisis cuantitativo y filtrar lentamente;
4. Percolar con 75 mL de solución amortiguada, añadida en pequeñas fracciones, a intervalos regulares;
5. Tomar el percolado en un matraz volumétrico de 200 mL;
6. Añadir 100 mL de solución de reemplazo de $BaCl_2$ en pequeñas fracciones y mezclar el percolado en el matraz de 200 mL;
7. Completar el volumen a 200 mL con la solución de reemplazo (solución EA); almacenar la muestra húmeda en el embudo Büchner, mientras espera a que siga la titulación de la CEC;
8. Preparar un blanco con 100 mL de solución amortiguada - TEA y 100 mL de la solución de reemplazo;
9. Lavar la muestra con aproximadamente 100 mL de metanol hasta que se elimine el cloruro (prueba del $AgNO_3$);
10. Eliminar el exceso de metanol lavando con solución de cloruro de bario $0.0005 \text{ mol L}^{-1}$ (0.001 N);
11. Poner la muestra uniformemente en el embudo Büchner para eliminar 0.001 N $BaCl_2$ (el error debido a la presencia de 0.001 N $BaCl_2$ residual es insignificante, pero puede ser corregida pesando Büchner + filtro + muestra);
12. Añadir 250 mL de solución de intercambio de $Mg(NO_3)_2$ en pequeñas fracciones dejando el embudo Büchner bajo vacío débil para obtener un tiempo de contacto total de aproximadamente 16 h;

13. Completar el volumen de la solución de intercambio a 250 mL (solución CEC);
14. Titular el ión Ba^{2+} con flamómetro o espectrofotometría de absorción atómica a 489 nm, utilizando un rango estándar preparado en la solución de intercambio $Mg(NO_3)_2$.

Cálculo CEC

$$CEC = 25 \cdot \frac{T_{Ba}}{w} \cdot D_f \quad (4.14)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, $cmol(+)kg^{-1}$ (meq/100 g),

T_{Ba} : bario titulado de la solución CEC, $mmol (\frac{1}{2}Ba^{2+}) L^{-1}$,
 dado sobre la curva de calibración,

w : peso de la muestra, g,

D_f : factor de dilución, es decir la relación del volumen final al volumen de la alícuota.

Metodología de Hesse [21]**Aparatos y materiales**

Tubos de centrifugación de 50 cm^3 con tapa, Máquina de centrifugación, Pipeta, Matraz.

Reactivos

- Solución de trietanolamina. Diluir 90 cm^3 de trietanolamina a 1 dm^3 y ajustar a pH 8.1 con HCl 2 M; esto requerirá aproximadamente 150 cm^3 de ácido. Diluir a 2 dm^3 y proteger del CO_2 ;
- Solución de cloruro de bario. 244 g dm^{-3} de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$;
- Solución de cloruro de bario amortiguada. Mezclar volúmenes iguales de soluciones de cloruro de bario y trietanolamina;
- Solución de sulfato de magnesio. 6.2 g dm^{-3} de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;
- Solución EDTA. 3.723 g dm^{-3} de sal disódica;
- Indicador violeta de Catechol. 0.1 g de reactivo por cada 100 cm^3 de agua.

Procedimiento

1. Pesar 1 g de muestra en un tubo de centrifugación, taparlo y anotar su peso w_1 . Si la roca es calcárea, tratarla con 20 cm^3 de solución de cloruro de bario amortiguado con agitación suave por 1 h; después centrifugar a 250 rps (revoluciones por segundo) hasta que el líquido sobrenadante esté transparente (aproximadamente 15 min) y desechar el líquido. Este tratamiento inicial puede ser omitido para rocas no calcáreas;
2. Tratar la muestra en el tubo con 40 cm^3 de solución de cloruro de bario amortiguado durante toda la noche. Centrifugar y desechar el líquido;

3. Añadir aproximadamente 40 cm^3 de agua destilada y agitar el tubo a conciencia. Centrifugar y desechar el lavado;
4. Volver a pesar el tubo tapado (w_2);
5. Pipetear (con la pipeta) 20 cm^3 de sulfato de magnesio dentro del tubo y agitar la mezcla por 2 h . Centrifugar y transferir el líquido a un matraz tapado;
6. Tomar 5 cm^3 del extracto final, añadir 6 gotas de solución de hidróxido de amonio 2 M (o 5 cm^3 de trietanolamina 2 M) y titular con solución *EDTA* estándar usando dos gotas de solución del indicador. El “punto final” es mostrado por un cambio en color de azul a violeta rojizo. El indicador violeta de Catechol puede ser reemplazado con una solución al 0.4% de negro *T* de eriocromo en metanol, que contenga hidrocloreuro de hidroxilamina al 4%. De esta solución, se debe preparar una nueva cada semana;
7. Para la titulación de la alícuota del extracto de 5 cm^3 , elevar el *pH* añadiendo 5 cm^3 de trietanolamina 2 M . Este titulado será $A_1 \text{ cm}^3$; deberá ser corregido ($A_2 \text{ cm}^3$) por efecto de volumen (sin contenido de cloruro) de líquido retenido por la roca centrifugada;
8. Titular alícuotas de 5 cm^3 de la solución original de sulfato de magnesio bajo condiciones similares ($B \text{ cm}^3$).

Cálculo CEC

Titulación corregida:

$$A_2 = \frac{A_1 \cdot (100 + w_2 - w_1)}{100 \text{ cm}^3} \quad (4.15)$$

y la *CEC* se calcula entonces con la ecuación (4.16):

$$CEC = 8 \cdot (B - A_2) \quad (4.16)$$

CEC : capacidad de intercambio catiónico, *meq*/100 *g*,

B : obtenida del paso 8, cm^3 ,

A_2 : titulado A_1 obtenido del paso 7, corregido, cm^3 ,

Si la *CEC* excede $50 \text{ meq}/100 \text{ g}$, repetir la determinación utilizando menos muestra y modificar los cálculos de acuerdo con ello.

Comentarios, limitaciones

Este método puede ser utilizado para todos los tipos de roca incluyendo muestras calcáreas, ácidas, orgánicas o de arcillas 1 : 1; algunas modificaciones deberán hacerse si la roca es rica

en sulfatos [21]. La precisión de este método es $\pm 5\%$. Se sobreestiman los valores de la CEC de rocas cuyo pH es inferior a 8.2 [21, 36].

4.4.8 Método de salinidad múltiple

Principio

El método de salinidad múltiple se usa para la determinación de las propiedades eléctricas de una muestra de núcleo arcilloso. Este método se basa en que el exceso de conductividad en las gráficas de C_o vs C_w está dado por la capacidad de intercambio catiónico [51]. Las pruebas de conductividades $C_o - C_w$, especialmente utilizadas para núcleos provenientes de formaciones arcillosas laminadas, son excelentes para la medición del factor BQ_v en las ecuaciones de Waxman – Smits (ver Sección 2.7.1 Modelo de Waxman – Smits.).

Metodología

Aparatos y materiales

Núcleo, Resistivímetro.

Reactivos

- Salmueras de diferente salinidad, a 25 °C. Entre más salmueras estén disponibles, más precisión tendrán las gráficas obtenidas.

Procedimiento

1. La muestra de núcleo se lava con salmueras de diferentes salinidades. Se debe saturar al 100% en cada lavada;
2. En cada lavada se determinan a 25 °C, la conductividad de la salmuera saturante (C_w) y la conductividad de la muestra de núcleo (C_o), con un reóstato;
3. Se prepara una gráfica de conductividad de la muestra (C_o) vs conductividad de la salmuera saturante (C_w), como la de la Figura 1.13. Esta gráfica proporciona el exceso de conductividad causado por la CEC de las arcillas presentes;
4. Los puntos de la gráfica de C_o vs C_w se ajustan en una relación de línea recta por el método de mínimos cuadrados u otro similar. Se obtiene la pendiente (m) y la ordenada al origen (b).

Cálculo CEC

Las concentraciones de los contraiones de arcilla efectivas (Q_v) para las arenas se determinan a partir de las curvas de conductividad a 25 °C, con ayuda del modelo de Waxman – Smits.

La ecuación para la conductividad de una arena arcillosa saturada con salmuera, basada en el modelo de Waxman – Smits es:

$$C_o = \left(\frac{1}{F^*} \right) \cdot (C_w + B \cdot Q_v) \quad (4.17)$$

la pendiente está dada por:
$$m = \frac{1}{F^*} \quad (4.18)$$

y la ordenada al origen es:
$$b = \frac{B \cdot Q_v}{F^*} \quad (4.19)$$

Sustituyendo la ecuación (4.18) en (4.19) se tiene:

$$b = B \cdot Q_v \cdot m \quad (4.20)$$

Despejando Q_v de la ecuación (4.20):

$$Q_v = \frac{b}{B \cdot m} \quad (4.21)$$

Q_v : CEC por unidad de volumen de poros de la roca, meq/cm^3 ,

b : ordenada al origen obtenida de la gráfica de C_o vs C_w ,

m : pendiente de la línea recta obtenida de la gráfica de C_o vs C_w .

El valor de B se obtiene con la ecuación (4.22):

$$B = 0.046 \cdot \left(1 - 0.6 \exp^{-C_w/0.013} \right) \quad (4.22)$$

Comentarios, limitaciones

Se deben realizar varias mediciones de las conductividades para tener datos más representativos con los cuales trabajar y así obtener un valor más preciso de Q_v ; esto requiere mucho tiempo, lo cual representa una desventaja.

4.4.9 Método de potencial de membrana

Principio

El potencial de membrana puede utilizarse en el análisis de núcleos para determinar la CEC de una muestra sin necesidad de destruir el núcleo. En este caso, la arcilla dentro de la muestra es la membrana selectiva de iones (membrana semipermeable), y el potencial generado a través de ella se relaciona con la CEC por unidad de volumen de poro Q_v [51]. Se ha demostrado que

los valores de Q_v medidos en núcleos triturados fueron en general superiores que los obtenidos a partir de mediciones de potencial de membrana; esta diferencia se atribuyó a las superficies de arcilla adicionales expuestas al fluido debido a la trituración [23].

Jin y Sharma [23] desarrollaron un método para la estimación de la conductividad de arenas arcillosas en función de la conductividad de la salmuera saturante, a partir de una única medición de potencial de membrana (E_p) a una salinidad conocida. De sus investigaciones, demostraron que puede establecerse una correlación razonable entre los valores medidos de E_p y la CEC , como se muestra en la Figura 4.8; por lo que propusieron una ecuación para calcular Q_v con el E_p medido en el laboratorio a una temperatura local (T_o , °C).

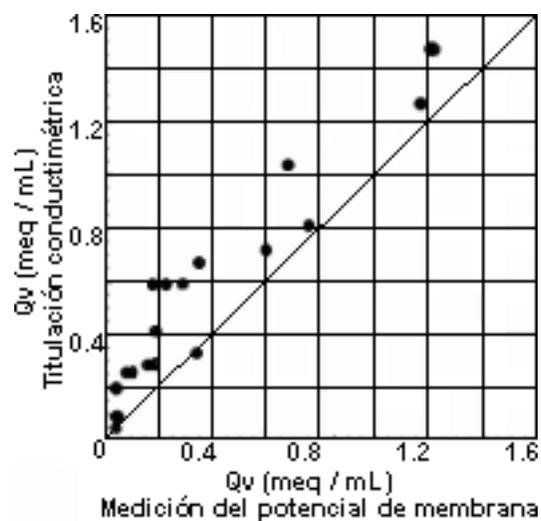


Figura 4.8: Comparación entre la Q_v determinada con métodos de titulación conductimétrica (métodos destructivos del núcleo), y la Q_v obtenida con mediciones de potencial de membrana.

Metodología

Para obtener el valor de Q_v primero debemos medir el potencial de membrana (E_p) generado a través de un núcleo arcilloso. Las secciones siguientes se refieren a la manera de obtener el E_p a una conocida salinidad del agua, según lo propuesto por Jin y Sharma [23]. Las mediciones de E_p se realizan con una configuración experimental similar a la descrita por Smits [41], y se utiliza un voltímetro digital para tomar las mediciones.

Aparatos y materiales

Núcleos de 1 *pg* (2.54 *cm*) de diámetro y 5 *cm* de espesor (para minimizar el tiempo de equilibrio); estos deben estar sellados dentro de tubos reductores de calor – los cuales funcionan como portanúcleos – a lo largo de su circunferencia; para ello se utiliza adhesivo

“epóxido”^K el cual previene la desviación de las soluciones salinas. Aparatos mostrados en la Figura 4.9; los electrodos de $Ag - AgCl$ se colocan en empaques Swagelok de nylon con un diámetro interno de 0.125 pg (0.32 cm). Voltímetro digital de alta impedancia interna. Todos los equipos en contacto con la salmuera deben ser no corrosivos, ya sean de vidrio o de plástico.

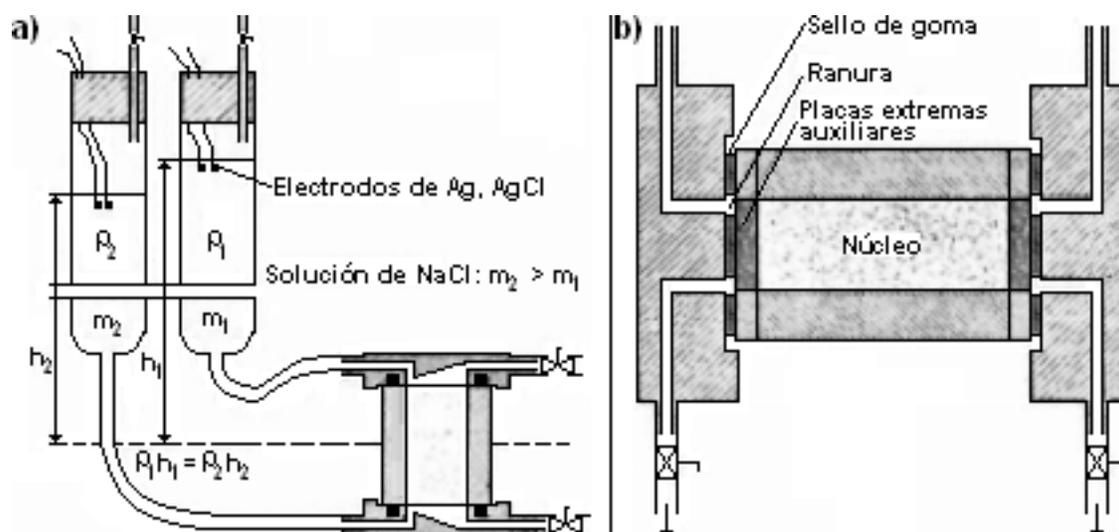


Figura 4.9: a) Celda de potencial de membrana. b) Celda de potencial de membrana para un núcleo arcilloso cuando está saturado con soluciones de $NaCl$ muy diluidas.

Reactivos

- Varios grupos de salmueras de salinidades^L m_1 , m_2 y m_3 ; donde m_3 es la salmuera con la salinidad promedio de m_1 y m_2 ;

Procedimiento

1. El núcleo se satura al vacío con la solución m_3 ;
2. Después se crea un contraste de salinidad a través del núcleo utilizando las salmueras m_1 y m_2 en cada extremo del núcleo. Con esto el núcleo estará saturado de salmuera con una salinidad media m_3 ;
3. Durante una medición de E_p salmueras de diferentes salinidades m_1 y m_2 se ponen en contacto con las dos caras opuestas del núcleo. Se realizan varias mediciones de E_p (caída de voltaje o potencial entre los dos extremos del núcleo) durante varias horas;

^KEl adhesivo epóxido es un compuesto orgánico de oxígeno y carbono, posee alta resistencia a los agentes químicos, al calor y a la humedad; aunque es frágiles al impactos y es irritante. Es el adhesivo más resistente del mundo [58].

^LEn el experimento de Jin y Sharma se utilizaron salinidades de 0.096 M (m_1), 0.192 M (m_2), y 0.144 M (m_3).

4. El promedio de varias mediciones de E_p se toma como el E_p medido final.

Cálculo CEC

Después de obtener el E_p , se obtiene el ϵ_p con la ecuación (4.23):

$$\epsilon_p = \frac{E_p}{E_N} \quad (4.23)$$

ϵ_p : potencial de membrana normalizado, mV/mV ,

E_p : potencial de membrana obtenido de laboratorio, mV ,

E_N : potencial de Nernst, con valor de $59 mV$.

Posteriormente, la Q_v se calcula con la ecuación (4.24) propuesta por Jin – Sharma [23]:

$$Q_v = \frac{\gamma(n) \cdot (D_+ - D_-) - \gamma(n) \cdot (D_+ + D_-) \cdot \epsilon_p}{(\epsilon_p - 1) \cdot D_+ + W \cdot \gamma(n) [(D_+ - D_-) - (D_+ + D_-) \epsilon_p]} \quad (4.24)$$

Q_v : CEC por unidad de volumen de poro, meq/mL ,

$\gamma(n)$: concentración total del cloruro de sodio en el agua, mol/L ,

D_- : coeficiente de difusividad del anión, dado por la ecuación (4.25),

D_+ : coeficiente de difusividad del catión, dado por la ecuación (4.26),

ϵ_p : potencial de membrana normalizado, mV/mV ,

W : cantidad de agua libre de aniones, dada por la ecuación (3.4).

Los coeficientes de difusión iónica son tratados en función de la temperatura:

$$D_- \left(\times 10^{-9} \left(m^2/s \right) \right) = 1.00 + 0.038T + 2.64 \times 10^{-4}T^2 \quad (4.25)$$

$$D_+ \left(\times 10^{-9} \left(m^2/s \right) \right) = 0.66 + 0.022T + 2.19 \cdot 10^{-4}T^2 \quad (4.26)$$

Comentarios, limitaciones

El método de potencial de membrana es más rápido que el de salinidad múltiple, y más representativo del valor in – situ de Q_v que los métodos químicos destructivos; sin embargo, se requiere cuidado para hacer la medición y la obtención del correspondiente Q_v [51]. La Q_v obtenida a partir de mediciones de potencial de membrana se considera que es más exacta en términos de la obtención de la contribución de la arcilla accesible al exceso de conductividad [23].

Capítulo 5

Determinación de la CEC con el Método MBT a Muestras de Diferentes Estratos de la Perforación de un Pozo

5.1 Introducción

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental para determinar la Capacidad de Intercambio Catiónico (*CEC*) en cuatro muestras arcillosas de canal, obtenidas de distintos pozos de la Unidad de Producción Samaria – Luna, en los estados de Chiapas y Tabasco (Región Sur). La Tabla 5.1 resume algunos datos característicos de cada muestra.

Muestra	Formación / Estructura	Pozo	Intervalo (m)
1	Mudstone arcilloso / Caliza	Tizón 1D2	6460 – 6490
2	Marga	–	–
3	Mudstone bentonítico / Dolomía	Cactus	3505 – 3507
4	100% lutita gris clara a gris verdosa de semidura a dura ligeramente calcárea	Tizón 212	–

Tabla 5.1: Resumen de datos y características de las 4 muestras utilizadas para la determinación de la *CEC*.

Geológicamente, el campo Cactus está localizado en las cuencas del Mesozoico del área sureste Chiapas – Tabasco. Las rocas en el yacimiento son carbonatos contenidos en una trampa estructural. En las Tabla 5.2 y Tabla 5.3 se muestra la Columna Geológica Compuesta Chiapas – Tabasco.

CUA	ACTUAL	RECIENTE	INDETERMINADO
TERNA RIORIO	PLEISTOCENO	PARAJE SOLO	Arcillas arenosas a arenas muy finas (limolita) gris verdoso y gris parduzco bien clasificadas, intercaladas con capas de arenas angulosas gris claro y de grano medio; en la base presenta delgadas capas de lignito, carbón fósil y fragmentos de moluscos.
TERRACIARIO	PLIOCENO	FILISOLA	La constituyen potentes cuerpos de arena gris claro de grano fino a grueso y lentes de lutita arenosa (limolita) gris verdoso.
		Fm. FILISOLA	Potentes cuerpos de lutitas y lutitas arenosas gris verdoso y gris oscuro con intercalaciones de capas de arena gris claro y gris oscuro de grano medio en esta zona se distingue únicamente en los pozos que se perforan cerca de la actual línea de costa y hasta en una línea imaginaria y paralela a la misma situada a aproximadamente 30 km tierra adentro.
	MIOCENO	CONCEPCIÓN SUPERIOR	Lutitas arenosas gris claro y gris verdoso bien estratificadas, incluye capas de arena gris claro y gris verdoso de grano fino a medio.
		CONCEPCIÓN INFERIOR	Constituida por lutita arenosa gris, gris verdoso y gris oscuro intercaladas con capas de arena gris claro arcillosa de grano fino.
		ENCANTO	Potentes cuerpos de lutita ligeramente arenosa gris y gris claro, hacia la base presentan intercalación de cuerpos de arenisca blanca de grano fino. En algunos campos, esta formación es productora de aceite.
		DEPÓSITO	Potentes cuerpos de lutita gris verdoso, en partes arenosa, con intercalaciones de arenisca de cuarzo; pueden ser con intercalaciones de cuarzo gris claro de grano medio a fino, bien cementada con material calcáreo; se observan lentes de bentonita gris verdoso, descansa en una discordancia sobre sedimentos arcillosos del Oligoceno Medio.
	OLIGOCENO MEDIO	Constituida principalmente por lutita bentonítica gris verdosa, con intercalaciones de capas delgadas de bentonita verde y azul.	
	EOCENO	Potentes espesores de lutitas gris claro y gris verdoso, compacta, masiva, calcárea; en la cima presenta intercalaciones con capas de caliza brechoide blanco cremoso y bentonita verde azulado.	
	PALEOCENO	Predominan lutitas bentoníticas calcáreas gris verdoso dura, en la cima presentan capas de arenisca gris clara, en la base se encuentran brechas de calizas blanco cremosos, indican la discordancia regional entre el Terciario y el Cretácico Superior.	
	TERRACIARIO	SUPE RIOR	Fm. MENDEZ
SAN FELIPE			Representado por calizas bentoníticas, gris verdoso, con intercalaciones de finas capas de bentonita verde claro.
AGUA NUEVA			Consiste de una caliza crema (Mudstone blanco cremoso) y gris claro, compacta, presenta microfracturas en ocasiones impregnadas de aceite, así como abundancia en bandas de nódulos de pedernal biogeno gris claro, gris oscuro, café claro, negro y ámbar; hacia la base está constituida por Mudstone arcilloso, café oscuro, negro y gris verdoso.

Tabla 5.2: Columna geológica compuesta Tabasco – Chiapas.

C R E T Á C I C O	MEDIO		<p>Varía dependiendo de la zona, dentro del área Chiapas – Tabasco.</p> <p>1ª fase: de Sur a Norte; desde las primeras estribaciones de la sierra de Chiapas hasta el Sur del campo Sitio Grande, incluyendo en una línea Este – Oeste, los campos Giralda, Iris, Dorado, Mundo Nuevo, etc., se constituye por calizas de plataforma (Wackestone, Packestone y Greinstone) de colores café claro y gris claro.</p> <p>2ª fase: comprende rocas de mar abierto, constituida por brechas con clastos de calizas, incluyendo restos de microfósiles, rudistas, caliza dolomitizada y dolomía café claro y gris claro, esta franja parece corresponder a una margen de cuenca o talud arrecifal.</p> <p>3ª fase: más al Norte se encuentran calizas de aguas profundas (de cuenca), como Mudstone de color blanco cremoso café claro, compacto con dolomía café claro, gris, gris claro y textura microcristalina y mesocristalina.</p>
	INFERIOR		<p>Representado por calizas Mudstone arcillosas gris, gris verdoso y café oscuro, compacto; y Mudstone incipientemente dolomitizado, gris verdoso, gris y café oscuro; en su parte media y hacia la base pasa a dolomía gris parduzco y gris verdoso, en ocasiones con intercalaciones de anhidrita blanca; en el Norte del área Chiapas – Tabasco lo constituye un Mudstone gris oscuro y gris verdoso que hacia la base se gradúa a Packestone y Greinstone de oolitas; su espesor varía de 500 m en la cuenca a 1000 m en plataforma.</p>
J U R Á S I C O	SUPERIOR	TITHONIANO	<p>Constituido en toda el área por Mudstone arcilloso, café oscuro y negro, en ocasiones parcialmente dolomitizado; además puede estar presente dolomita arcillosa café oscuro. Estas rocas son consideradas las principales generadoras de hidrocarburos líquidos y gaseosos, su espesor varía entre los 100 y 600 metros.</p>
		KIMMER	<p>Consiste de una secuencia alternante de Packestone y Greinstone de oolitas peletoides café cremoso y gris verdoso compacto, con intercalaciones de anhidrita en capas delgadas, en algunos campos del área se presentan las rocas descritas ligeramente dolomitizadas o en otras transformadas en dolomía. Se incluye también Mudstone verde claro y verde oscuro. Estas rocas son consideradas como excelentes almacenadoras de hidrocarburos, y su espesor varía de 265 a 548 metros.</p>
		OXFORDIANO	<p>Formado por Mudstone y Wackestone café claro, gris verdoso y gris oscuro, puede presentar dolomitización incipiente, en alternancia con capas de anhidrita blanca y yeso blanco de espesor variable. Incluye Packestone de oolitas café claro, compacto. La potencia de estas rocas varía de 265 a 900 metros.</p>
	MEDIO	CALLOVIANO	<p>Es representada por Mudstone y Wackestone café claro, gris claro oscuro, compacto, con microfracturas selladas por calcita; en la parte media y basal (de lo hasta ahora perforada). Hacia la cima consiste de Packestone, Greinstone de biógenos café cremoso y gris verdoso, incipientemente dolomitizados; presenta capas intercaladas de anhidrita blanca y yeso blanco, ambos de aspecto masivo; incluye además Mudstone arcilloso gris oscuro y café oscuro compacto. El espesor es de 1146 metros.</p>

Tabla 5.3: Columna geológica compuesta Tabasco – Chiapas (continuación).

5.2 Aplicación del método *MBT*

Se eligió el método de azul de metileno (*MBT*) por ser de fácil aplicación, por requerir menos tiempo y materiales en comparación con los otros métodos de medición de la *CEC*. La solución de azul la preparamos a partir del polvo de azul que teníamos en el Laboratorio de Química^A.

A cada una de las muestras se le realizó el tratamiento previo descrito en la Sección 4.4.1; así también, se les aplicó el método *API* para el *MBT* descrito en la Sección 4.4.4.

5.3 Tratamiento para cada muestra

Las muestras disponibles no se lavaron ya que no tenían emulsión adherida ni otras sustancias. Entonces, las muestras se trituraron en un mortero y se tamizaron en *malla 150*, los cuales se pueden ver en la Figura 5.1. En la Figura 5.2 vemos las muestras antes de ser tamizadas.



Figura 5.1: Equipo necesario para triturar (mortero) y tamizar (malla 150).



Figura 5.2: Muestras arcillosas antes de ser trituradas y tamizadas.

Una vez trituradas y tamizadas, las muestras se colocaron en pequeños pesafiltros y se pusieron a secar 3 veces en el horno a una temperatura menor de 60 °C; la primera vez se

^AEn el campo se utiliza solución de azul preparada comercialmente, lo que hace al método más factible y adecuado de implementar en la práctica.

secaron a 56 °C, la segunda a 58 °C y la tercera a 40 °C. Entre cada secado la temperatura se estabilizó a 30 °C, lo que requirió un tiempo mínimo de 1 hora. En la Figura 5.3 podemos ver las muestras en los pesafiltros antes de ser medidas al horno para secarse.



Figura 5.3: Muestras trituradas y tamizadas antes de secarse en el horno.

5.4 Preparación de la solución de azul de metileno 10 g/L

Se empleó el procedimiento descrito al final de la Sección 4.4.4 para preparar la solución de azul de metileno^B 10 g/L. Para empezar, en un pesafiltro se pesaron 3 g de polvo de azul sin secar, después el pesafiltro con el azul se puso a secar 2 veces, de 1 h cada secado, en la estufa a 95 °C aproximadamente. Después de esto, el pesafiltro con el azul se metió en el desecador durante 1 h.

Una vez seco el polvo de azul se volvió a pesar y se registró un peso de 2.6784 g, así que para tener más facilidad de cálculo, precisión y exactitud en el procedimiento, esta masa se redondeó a 2 g. Al mezclar los 2 g de polvo de azul seco con los 200 mL de agua desionizada – que se calentó y agitó previamente a 40 °C – obtuvimos directamente la solución de azul de metileno 10 g/L.

5.5 Metodología del American Petroleum Institute (API)

Se escogió la metodología del MBT utilizada por el American Petroleum Institute (API) por tener un procedimiento sencillo y rápido ya que en unas cuantas horas se realizó por completo esta prueba en las cuatro muestras ocupadas.

^BDebido a las propiedades del azul de metileno, una solución de 10 g/L equivale a 0.01 meq/L.

Se ocuparon cuatro matraces, uno para cada muestra arcillosa; en cada matraz se tenía una suspensión de arcilla, agua desionizada, agua oxigenada y ácido sulfúrico. Esta mezcla se calentó a 40 °C mientras se agitaba, después de 10 *min* se diluyó con 50 *mL* de agua destilada y continuó agitándose en una parrilla fría. La Figura 5.4 ejemplifica este paso del procedimiento.



Figura 5.4: Matraz que contiene la suspensión de arcilla antes de la titulación con azul de metileno.

Mientras tanto, una parte de la solución de azul se vertió en una bureta graduada con llave para ir controlando la cantidad de ésta que se le agregaría a cada uno de los matraces. Todavía agitándose en la parrilla fría, la muestra comenzó a titularse (ver Figura 5.5) con la solución de azul, dejando a ésta caer en el matraz en dosis de 1 *mL* con intervalos de 1 *min* entre cada dosis (entre la primera y la segunda dosis se dejaron pasar 2 *min*); esto último fue para dar tiempo a que la arcilla adsorbiera el azul, posteriormente la dosis se elevó a 2 *mL*. Después de esperar el minuto en cada dosis adicionada, se tomó una gota con una varilla de vidrio y se colocó sobre un papel filtro para observar su reacción.

Así se hizo con cada una de las cuatro muestras hasta que se alcanzó el “punto final”, donde la arcilla ya había agotado sus cationes intercambiables y por lo tanto ya no podía seguir adsorbiendo más cationes de azul de metileno.

5.6 Resultados

Se hicieron dos pruebas. La Prueba 1 se hizo con el fin de tener una idea de la cantidad de solución de azul que se necesitaría para el intercambio catiónico. En la Prueba 2 se tienen los

resultados más precisos, puesto que ya teníamos entonces una idea de cuánta solución de azul de metileno necesitaría cada arcilla.



Figura 5.5: Solución de azul de metileno (izq.). Equipo utilizado para la titulación de la suspensión de arcilla con solución de azul de metileno (der.).

Para la Prueba 1 se utilizó la ecuación (5.1) y para la Prueba 2 se utilizó la ecuación (5.2); ambas son simplificaciones de la ecuación (4.7):

$$CEC = 2 \cdot V_m \quad (5.1) \qquad CEC = V_m / W_s \quad (5.2)$$

V_m fue el volumen en mL de la solución de azul de metileno ocupado para cada muestra, tanto en la Prueba 1 como en la Prueba 2, y W_s fue el peso de muestra utilizado en la Prueba 2, que fue de 0.5 g con 4 decimales de precisión^C.

En las Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.8 y Figura 5.9 se presentan los resultados de la Prueba 2 (prueba final) para cada una de las muestras arcillosas. En ellas podemos ver el papel filtro con las gotas de la mezcla arcillosa titulada con azul de metileno. En cada papel filtro se observa el cambio en las gotas hasta alcanzar el “punto final”, el cual podemos observar fácilmente porque la gota de arcilla – azul en el punto final es casi idéntica a una gota de

^CEn la Prueba 1 no se tomó en cuenta esta precisión ya que se ocuparon exactamente 0.5000 g de cada una de las muestras.

solución pura de azul de metileno. El número junto a cada gota indica los *mL* de solución de azul de metileno ocupados hasta ese punto.

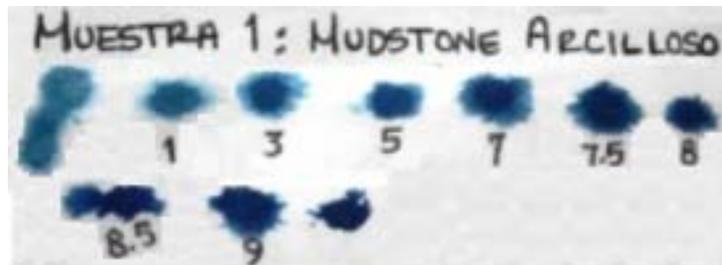


Figura 5.6: Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de mudstone arcilloso.

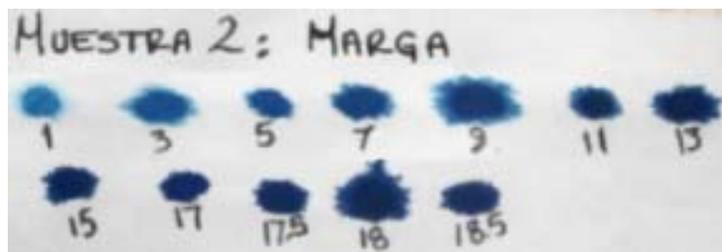


Figura 5.7: Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de marga.

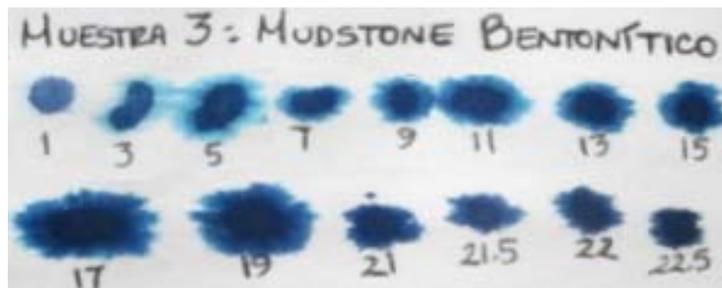


Figura 5.8: Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de mudstone bentonítico.

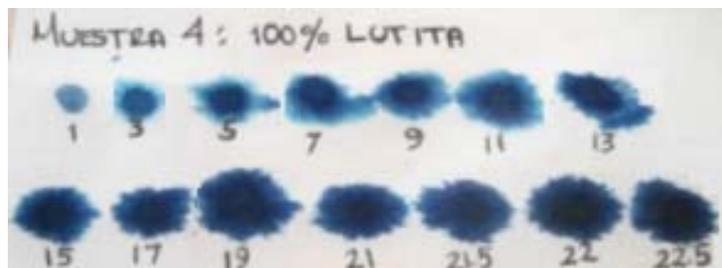


Figura 5.9: Resultados de la prueba 2 del método MBT en una muestra de lutita.

La Tabla 5.4 presenta los resultados de CEC obtenidos en las dos pruebas realizadas para cada muestra.

Muestra	Prueba 1		Prueba 2		
	V_m	CEC	W_s	V_m	CEC
	mL	$meq/100 g$	g	mL	$meq/100 g$
1. Mudstone arcilloso	7	14	0.5018	9	$17.9354 \approx 18$
2. Marga	19	38	0.5011	18.5	$36.9188 \approx 37$
3. Mudstone bentonítico	30	60	0.5003	22.5	$44.9730 \approx 45$
4. 100% lutita gris clara a gris verdosa de semidura a dura ligeramente calcárea	32	64	0.5005	22.5	$44.9550 \approx 45$

Tabla 5.4: Resultados del método *MBT* para la determinación de la *CEC* en las cuatro muestras arcillosas.

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

La Capacidad de Intercambio Catiónico (*CEC*) es una propiedad fundamental de las arcillas que indica una medida de la habilidad que presentan éstas y algunas otras sustancias para retener e intercambiar los cationes de su superficie negativamente cargada con otros cationes del medio acuoso en el que se encuentran inmersas. Los cationes de intercambio neutralizan la carga negativa de la arcilla, por lo tanto la *CEC* también representa una medida de la concentración de este exceso de carga negativa. En este fenómeno se presenta una interacción electrostática entre la superficie de la arcilla y el agua de formación, sin cambio sustancial en la estructura de la arcilla.

La *CEC* también puede expresarse como su contribución por unidad de volumen de fluido de poro y se le denomina Q_v . La Q_v representa la concentración volumétrica efectiva de los cationes de intercambio de la arcilla en el agua de poro cuando la arena arcillosa está completamente saturada con agua. En el caso de que la arena arcillosa esté saturada tanto con agua como con hidrocarburos, el volumen de fluido de poro disponible para hidratar los cationes de intercambio es reducido; por lo tanto, la concentración volumétrica efectiva de los cationes de intercambio de la arcilla está dada por la razón Q_v/S_w .

La *CEC* es la causa del aumento de la conductividad eléctrica total en las formaciones arcillosas; este componente de conductividad asociado con la arcilla es independiente de la conductividad eléctrica del agua libre. Debido a que los cationes de intercambio de la arcilla conducen una corriente eléctrica solamente cuando están hidratados con agua, la contribución de las arcillas a la conductividad total de la roca no es medida cuantitativamente por la *CEC* por sí misma, pero sí por la *CEC* por unidad de volumen de fluido de poro, Q_v . La Q_v es necesaria para mantener la neutralidad eléctrica en las formaciones arcillosas.

Para conocer el valor cuantitativo de la *CEC*, necesitamos medir la cantidad de cationes que se intercambian cuando una muestra arcillosa – previamente lavada, secada, triturada y tamizada – se pone en contacto con una solución acuosa; de esta manera podemos obtener la *CEC* de arcillas puras y rocas arcillosas. La *CEC* se expresa comúnmente en *meq/100 g*. Para obtener la contribución por unidad de volumen de poros de la *CEC* (Q_v), dividimos el valor de la *CEC* obtenido de una muestra de roca arcillosa entre el volumen de poros de la misma (V_p). La Q_v se expresa por lo común en *meq/cm³*.

El método de azul de metileno (*MBT*) para determinar la *CEC* es un método sencillo, rápido y económico, en comparación con otros métodos. Si se aplica con el debido cuidado se tendrán resultados confiables.

Por ejemplo, el valor de la *CEC* obtenido para cada unas de las muestras en la parte experimental de esta tesis (Capítulo 5), al compararlos con los valores reportados por Pemex (Tabla 2.5), indica que las muestras arcillosas analizadas tienen un grado de “reactivo” a “muy reactivo” con los fluidos en los que se encuentran inmersas. La menos reactiva es una muestra de mudstone arcilloso y las más reactivas son las muestras de mudstone bentonítico y de lutita 100%. Ese alto grado de reactividad indica que en esos intervalos las arcillas interactúan fuertemente con el agua de formación o con otras aguas que se hayan introducido al yacimiento. Una consecuencia de esto es que las arcillas presenten más facilidad de flocular o deflocular cuando se altera su equilibrio con el agua de formación, ocasionando un daño a la formación por pérdida de la permeabilidad.

El alto valor de *CEC* para las muestras indica que en la formación habrá una mayor pérdida de la permeabilidad, sobre todo en los intervalos que contienen al mudstone bentonítico y a la lutita 100%, ya que la permeabilidad disminuye con el aumento en el valor de la *CEC*.

Este valor de *CEC* también indica que las muestras de mudstone bentonítico y lutita 100% son las que presentan el mayor contenido de arcilla (V_{sh}). Con el valor de la *CEC* podemos obtener el V_{sh} de la muestra; éste servirá para calibrar el V_{sh} obtenido a partir de datos de los registros geofísicos de pozos, ya que la *CEC* es un parámetro de medición independiente de ellos. Además, entre más indicadores utilicemos, el valor de V_{sh} será más confiable. Este valor de *CEC* por sí mismo no indica precisamente los tipos de minerales de arcilla que contiene cada muestra; estos se pueden determinar con un análisis de difracción de rayos *X* de la muestra o con microscopio electrónico de barrido (*SEM*).

Otro dato que aporta el valor de la *CEC* es que, en los intervalos de donde se tomaron las muestras, la formación tendrá una mayor cantidad de agua ligada y como ésta ocupa una parte del espacio poroso, entonces la porosidad efectiva de la formación disminuirá (con el aumento en el valor de la *CEC*).

Con el valor de la *CEC* de una muestra en particular y el V_p de la misma, podemos obtener la Q_v de la muestra. La Q_v la podemos utilizar posteriormente en los modelos de Waxman – Smits o Dos Aguas, para poder calcular la saturación de agua (S_w) del intervalo correspondiente de donde se tomó la muestra. En el yacimiento, el alto valor de *CEC* indica una menor S_w (ya que ésta proviene de la porosidad efectiva).

Recomendaciones

Muy pocos yacimientos están libres de minerales de arcilla. Las arcillas con altos valores de *CEC* tienen un gran efecto sobre las propiedades petrofísicas y eléctricas de la formación, lo que resulta en problemas de caracterización de las formaciones arcillosas.

La característica más importante de un mineral arcilloso es su *CEC*. El conocimiento de la *CEC* es muy importante ya que este fenómeno indica la manera en la cual la conductividad de los cationes de intercambio del agua ligada de la doble capa eléctrica actúa en el espacio poroso, lo que afecta a los cálculos de la conductividad total de las formaciones arcillosas y en consecuencia a la evaluación de la S_w en estas formaciones.

Además de conocer el fenómeno de la *CEC*, también es importante conocer los métodos utilizados para determinar su valor. Una vez que sepamos cómo se obtiene el valor de la *CEC*, podemos ocuparla como un parámetro en la medición de propiedades petrofísicas, tales como permeabilidad, volumen de arcilla, porosidad efectiva, conductividad y saturación de agua en formaciones arcillosas.

Nomenclatura

Nombre	Símbolo	Unidades
Anión	A^-	
Área superficial de la arcilla por unidad de volumen poroso	A_v	
Capacidad de intercambio catiónico	CEC	$meq/100\ g$
Capacidad de intercambio catiónico de la arcilla	CEC_{cl}	$meq/100\ g$
Capacidad de intercambio catiónico de la lutita seca	CEC_{sh}	$meq/100\ g$
Capacidad de intercambio catiónico de la roca arcillosa	CEC_r	$meq/100\ g$
Capacidad de intercambio catiónico efectiva	CEC_e	$meq/100\ g$
Capacidad de intercambio catiónico volumétrica ($S_w = 1$)	Q_v	meq/cm^3
Capacidad de intercambio catiónico volumétrica de la arena arcillosa	Q_{vr}	meq/cm^3
Capacidad de intercambio catiónico volumétrica de la lutita	Q_{vsh}	meq/cm^3
Catión	C^+	
Concentración de aniones	n_{A^-}	mol/L
Concentración de cationes	n_{C^+}	mol/L
Concentración efectiva de los cationes de intercambio ($S_w < 1$)	Q'_v	meq/cm^3
Concentración en partes por millón del catión	C_{ppmC^+}	ppm
Conductancia equivalente de los cationes de intercambio	B	$(mho\ cm^2)/meq$
Conductividad eléctrica	C	$(ohms - m)^{-1}$
Conductividad aparente del agua ligada	C_b	$(ohms - m)^{-1}$
Conductividad crítica del agua de formación	C_c	$(ohms - m)^{-1}$
Conductividad del agua libre	C_w	$(ohms - m)^{-1}$
Conductividad de los contraiones de arcilla	$C_{cl}, C_e,$	$(ohms - m)^{-1}$

Nombre	Símbolo	Unidades
Conductividad de la lutita	C_{sh}	$(ohms - m)^{-1}$
Conductividad de la roca arcillosa	C_o	$(ohms - m)^{-1}$
Conductividad efectiva del agua, $S_w = 1$	C_{we}	
Conductividad total real de la formación	C_t	$(ohms - m)^{-1}$
Densidad del material seco no poroso	ρ	g/cm^3
Diferencia de potencial entre dos puntos	V_{ab}	<i>Volts</i>
Espacio ocupado por una arcilla en una arena limpia	q	<i>frac</i>
Espesor de la capa difusa (Gouy)	x_d	<i>nm</i>
Espesor de la doble capa eléctrica	δ	<i>nm</i>
Espesor de la doble capa (Helmholtz)	x_H	<i>nm</i>
Exponente de cementación	m	
Exponente de cementación de la arena arcillosa	m^*	
Exponente de saturación	n	
Exponente de saturación de la arena arcillosa	n^*	
Factor de resistividad de la formación	F	
Factor de resistividad de la formación arcillosa	F^*	
Factor geométrico de la arena arcillosa	G^*	
Factor geométrico del espacio poroso y litología	a	
Fracción de arcilla seca de una roca	Y	<i>frac</i>
Fracción volumétrica de hidrocarburos	ϕ_h	<i>frac</i>
Grado de acidez de una solución	pH	
Índice de lutitas	I_{sh}	
Índice de resistividad de la formación	I	
Intensidad de corriente eléctrica	i	<i>Ampères</i>
Ión aluminio	Al^{3+}	
Ión amonio	NH_4^+	
Ión bario	Ba^{2+}	

Nombre	Símbolo	Unidades
Ión bicarbonato	HCO_3^-	
Ión borato	BO_3^{2-}	
Ión boro	B^{2+}	
Ión bromo	Br^-	
Ión calcio	Ca^{2+}	
Ión carbonato	CO_3^{2-}	
Ión cesio	Cs^+	
Ión cloro	Cl^-	
Ión cromo	Cr^{2+}	
Ión estroncio	Sr^{2+}	
Ión flúor	F^-	
Ión hidrógeno	H^+	
Ión hidróxido (hidróxilo)	OH^-	
Ión hierro	Fe^{2+}	
Ión litio	Li^+	
Ión magnesio	Mg^{2+}	
Ión nitrato	NO_3^-	
Ión oxígeno	O^{2-}	
Ión potasio	K^+	
Ión rubidio	Rb^+	
Ión silicio	Si^{4+}	
Ión sodio	Na^+	
Ión sulfato	SO_4^{2-}	
Ión sulfuro	S^{2-}	
Ión yodo	I^-	
Ión zinc	Zn^{2+}	
Magnitud del campo eléctrico	E	Nw/C

Nombre	Símbolo	Unidades
Masa equivalente del catión	m_{C+}	
Método de azul de metileno	MBT	
Permeabilidad	K	D, mD
Permeabilidad absoluta	K_a	D, mD
Permeabilidad al líquido	K_L	D, mD
Permeabilidad al aceite	K_o	D, mD
Permeabilidad al agua	K_w	D, mD
Permeabilidad al gas	K_g	D, mD
Permeabilidad a un fluido	K_f	D, mD
Permeabilidad de la matriz	K_m	D, mD
Permeabilidad efectiva al aceite	K_{eo}	D, mD
Permeabilidad efectiva al agua	K_{ew}	D, mD
Permeabilidad efectiva al gas	K_{eg}	D, mD
Permeabilidad efectiva a un fluido	K_{ef}	D, mD
Permeabilidad final	K_f	D, mD
Permeabilidad horizontal	K_H	D, mD
Permeabilidad inicial	K_i	D, mD
Permeabilidad primaria	K_p	D, mD
Permeabilidad relativa al aceite	K_{ro}	
Permeabilidad relativa al agua	K_{rw}	
Permeabilidad relativa al gas	K_{rg}	
Permeabilidad relativa a un fluido	K_{rf}	
Permeabilidad secundaria	K_s	D, mD
Permeabilidad total	K_T	D, mD
Permeabilidad vertical	K_V	D, mD
Plano exterior de Helmholtz	OHP	
Porosidad	ϕ	% o <i>frac</i>

Nombre	Símbolo	Unidades
Porosidad absoluta	ϕ_a	% o <i>frac</i>
Porosidad de las fracturas	ϕ_f	% o <i>frac</i>
Porosidad de la lutita	ϕ_{sh}	% o <i>frac</i>
Porosidad de la matriz	ϕ_m	% o <i>frac</i>
Porosidad del registro de densidad en una formación arcillosa	ϕ_D	
Porosidad del registro de densidad en la zona lutítica	$(\phi_D)_{sh}$	
Porosidad del registro neutrón	ϕ_N	
Porosidad del registro neutrón en una lutita adyacente	$(\phi_N)_{sh}$	
Porosidad del registro neutrón compensado	ϕ_{CNL}	
Porosidad del registro neutrón compensado para una lutita	$(\phi_{sh})_{CNL}$	
Porosidad del registro sónico sin corregir	ϕ_S	
Porosidad efectiva	ϕ_e	% o <i>frac</i>
Porosidad interconectada	ϕ_c	% o <i>frac</i>
Porosidad potencial	ϕ_p	% o <i>frac</i>
Porosidad primaria o tipo 1	ϕ_1	% o <i>frac</i>
Porosidad secundaria o tipo 2	ϕ_s, ϕ_2	% o <i>frac</i>
Porosidad total	ϕ_T	% o <i>frac</i>
Potasio leído del registro <i>NGT</i> en una formación arcillosa	C_K	
Potasio leído del registro <i>NGT</i> en una formación limpia	C_{Kmin}	
Potasio leído del registro <i>NGT</i> en una lutita	C_{Kmax}	
Potencial de membrana	E_p	<i>mV</i>
Potencial de membrana normalizado	ϵ_p	<i>mV/mV</i>
Potencial de Nernst	E_N	<i>mV</i>
Potencial electroquímico	E_c	<i>mV</i>
Potencial espontáneo	SP	<i>mV</i>
Potencial espontáneo de la formación arcillosa	PSP	<i>mV</i>
Potencial espontáneo de la zona limpia	SSP	<i>mV</i>

Nombre	Símbolo	Unidades
Potencial zeta	E_z	mV
Radiactividad de la formación arcillosa	RG	
Radiactividad de la formación limpia	RG_{min}	
Radiactividad de la lutita	RG_{max}	
Registro neutrón compensado	CNL	
Resistencia eléctrica	r	$ohms$
Resistividad eléctrica	R	$ohms - m$
Resistividad aparente de la formación	R_a	$ohms - m$
Resistividad de la lutita	R_{sh}	$ohms - m$
Resistividad de la roca con $S_w = 1$	R_o	$ohms - m$
Resistividad de la roca con $S_w < 1$	R_t	$ohms - m$
Resistividad de la zona de transición	R_i	$ohms - m$
Resistividad de la zona invadida	R_{xo}	$ohms - m$
Resistividad del agua	R_w	$ohms - m$
Resistividad del agua ligada a la arcilla	R_b	$ohms - m$
Resistividad del enjarre de lodo	R_{mc}	$ohms - m$
Resistividad del filtrado de lodo	R_{mf}	$ohms - m$
Resistividad del lodo en el agujero	R_m	$ohms - m$
Resistividad verdadera de la formación (zona no invadida)	R_t	$ohms - m$
Salinidad del agua de formación	$\gamma(n)$	mol/L
Salinidad crítica del agua de formación	$\gamma_c(n)$	mol/L
Saturación de fluido	S_f	$\% \text{ o } frac$
Saturación de aceite	S_o	$\% \text{ o } frac$
Saturación de aceite residual	S_{or}	$\% \text{ o } frac$
Saturación de agua	S_w	$\% \text{ o } frac$
Saturación de agua irreductible	S_{wi}	$\% \text{ o } frac$
Saturación de agua ligada a la arcilla	S_b	$\% \text{ o } frac$

Nombre	Símbolo	Unidades
Saturación total de agua	S_{wt}	% o <i>frac</i>
Saturación de hidrocarburos	S_h	% o <i>frac</i>
Temperatura	T	°C
Torio leído del registro <i>NGT</i> en una formación arcillosa	C_T	
Torio leído del registro <i>NGT</i> en una formación limpia	C_{Tmin}	
Torio leído del registro <i>NGT</i> en una lutita	C_{Tmax}	
Tortuosidad	τ	% o <i>frac</i>
Volumen de agua ligada a la arcilla	W	cm^3/meq
Volumen de arcilla	V_{sh}	%
Volumen de arcilla (registro neutrón-densidad)	$(V_{sh})_{ND}$	
Volumen de fluidos	V_f	cm^3
Volumen de poros	V_p	$cm^3, cm^3/g$
Volumen de poros comunicados	V_{pc}	cm^3
Volumen de poros no comunicados	V_{pnc}	cm^3
Volumen de sólidos	V_s	cm^3
Volumen total de la roca	V_r	cm^3

Referencias

- [1] Amyx, J.W. et al. *Petroleum Reservoir Engineering*. Mc Graw Hill, USA, 1960.
- [2] Arroyo, A. *Bases Teóricas e Interpretación de Registros Geofísicos de Pozos*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 1996.
- [3] ASTM Standard. *C 837 – 81 Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay*. Annual Book of ASTM Standards Vol 15.02, 1990. pp. 275–276.
- [4] Barton, C. D. y Karathanasis, A. D. *Measuring Cation Exchange Capacity and Total Exchangeable Bases in Batch and Flow Experiments*. Soil Technology 11, 1997. pp. 153–162.
- [5] Bassiouni, Z. *Theory, Measurement, and Interpretation of Well Logs*.
- [6] Bear, F. E. *Chemistry of the Soil*. American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publishing Corporation, USA, 1964.
- [7] Breeden, D. y Shipman, J. *Shale Analysis for Mud Engineers*. American Association of Drilling Engineers, USA, Abril, 2004. pp. 1–17.
- [8] Cantú, A. “La Riqueza Petrolera del Sureste de México: El Mioceno”. *Revista PetroQuiMex*. Instituto Politécnico Nacional, México, Mayo–Junio, 2008. pp. 17–22.
- [9] Carter, M. R. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Canadian Society of Soil Science, 1993.
- [10] Castrejon, R. *Apuntes de Registros Geofísicos de Pozos*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2007.

- [11] Chu, C. H. y Johnson, L. J. *Cation – Exchange Behavior of Clays and Synthetic Aluminosilica Gels*. Clays and Clay Minerals Vol. 27 No. 2, 1979. pp. 87–90.
- [12] Cinco, H. “Nuevas Tecnologías para la Producción de Hidrocarburos”’ *Seminario: Las Limitaciones técnico–económicas de las opciones energéticas para el siglo XXI en el sector energético Mexicano*. México, Noviembre 2006.
- [13] Cruz, C. y Rodríguez, A. *Petrofísica en la Caracterización de Yacimientos Petroleros*. Tesis Profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2009.
- [14] Díaz–Pérez, A. et al. *The role of water/clay interaction in the shale characterization*. Journal Of Petroleum Science and Engineering 58, 2007. pp. 83–98.
- [15] Domínguez, J. M. y Schifter, I. *Las Arcillas: El Barro Noble*. Fondo de Cultura Económica, México, 1995.
- [16] Fertl, W. H. y Chilingarian, G. V. *Type and Distribution Modes of Clay Minerals from Well Logging Data*. Journal Of Petroleum Science and Engineering 3, 1990. pp. 321–332.
- [17] Fuentes, R. *Comportamiento de la Capacidad de Intercambio Catiónico en Algunos Suelos Ácidos de Origen Volcánico*. Tesis Profesional, Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, Costa Rica, 1971.
- [18] Garaicochea, F. *Apuntes de Estimulación de Pozos*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 1985. pp. 4.
- [19] González, J. P. *Formulación de un Fluido de Perforación Base Agua Utilizando Glicoles como Inhibidores de Hidratación de Lutitas*. Tesis Profesional, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, UNAM, México, 1999.
- [20] Harris C., Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo*, 2a Edición. Reverté, México, 2001. pp. 854.
- [21] Hesse, P. R. *A textbook of Soil Chemical Analysis*. Chemical Publishing Co. Inc., USA, 1971.
- [22] Hill, H. J. y Milburn, J. D. *Effect of Clay and Water Salinity on Electrochemical Behavior or Reservoir Rocks*. Transactions AIME Vol. 207, 1956. pp. 65–72.

- [23] Jin, M. y Sharma, M. M. *Shaly Sand Formation Evaluation Using a Single Membrane Potential Measurement*. Journal Of Petroleum Science and Engineering 11, 1994. pp. 301–310.
- [24] Kamel, M. H. y Mabrouk, W. M. *Estimation of Shale Volume Using a Combination of the Three Porosity Logs*. Journal of Petroleum Science and Engineering 40, 2003. pp. 145–157.
- [25] Kitsopoulos, K. P. *Comparison of the Methylene Blue Absorption and the Ammonium Acetate Saturation Methods for Determination of CEC Values of Zeolite – Rich Tufts*. Clay Minerals 32, 1997. pp. 319–322.
- [26] Lake, L. W. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, USA, 1989.
- [27] McCain, W. D. *The Properties of Petroleum Fluids*. PennWell Books, USA, 1989.
- [28] Méndez, B. A. *Geoquímica e Isotopía de Aguas de Formación (Salmueras Petroleras) de Campos Mesozoicos de la Cuenca del Sureste de México: Implicación en su Origen, Evolución e Interacción Agua - Roca en Yacimientos Petroleros*. Tesis Profesional, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Centro de Geociencias, UNAM, México, 2007.
- [29] Miranda, M. G. *Adsorción de Electrolitos Divalentes y Estabilidad de Lutitas*. Tesis Profesional, Posgrado Facultad de Química, UNAM, México, 1998.
- [30] Molina, I. G. *Estimación de la Sw en Formaciones Arcillosas con Base en Datos de Registros Geofísicos de Pozos*. Tesis Profesional, Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2005.
- [31] Monsalvo, R. *Adsorción de Electrolitos Monovalentes y Estabilidad de Lutitas*. Tesis Profesional, Posgrado Facultad de Química, UNAM, México, 1998.
- [32] Narsilio, G. A. y Santamarina, J. C. *Clasificación de suelos: Fundamento Físico, Prácticas Actuales y Recomendaciones*. Georgia Institute of Technology, USA.
- [33] Comité Técnico AEN/CTN 146 Áridos. *Norma Europea EN 933. Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 9: Evaluación de los finos. Ensayo de azul de metileno*. Asociación Española de Normalización y Certificación Vol 15.02, 1990. pp. 275–276.

- [34] North, F. K. *Petroleum Geology*. Allen & Unwin Inc., USA, 1985.
- [35] Omar, A. E. *Effect of Brine Composition and Clay Content on the Permeability Damage of Sandstone Cores*. Journal Of Petroleum Science and Engineering 4, 1990. pp. 245–256.
- [36] Pansu, M. y Gautheyrou, J. *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer, USA, 2003.
- [37] Ramos, H. *Resumen de la conferencia: Identificación de los tipos de porosidad en rocas productoras del Mesozoico, Región Sur y Sonda de Campeche*. Colegio de Ingenieros Petroleros de México, México.
- [38] Rodríguez, R. *Apuntes de Principios de Mecánica de Yacimientos*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2007.
- [39] Schlumberger. *Principios y Aplicaciones de la Interpretación de Registros*. Schlumberger Educational Services, USA, 1978.
- [40] Secretaría de Ecología. *Normas Oficiales Mexicanas*. México, 2001.
- [41] Smits, L. J. M. *SP Log Interpretation in Shaly Sands*. Society of Petroleum Engineers, 1968. pp. 121–134.
- [42] Tenchov, G. G. *Electrochemical Activity of Shaly Sands*. Journal Of Petroleum Science and Engineering 6, 1991. pp. 81–89.
- [43] Tenchov, G. G. *Evaluation of Electrical Conductivity of Shaly Sands Using the Theory of Mixtures*. Journal Of Petroleum Science and Engineering 21, 1998. pp. 263–271.
- [44] Villamar, M. J. *Apuntes de Caracterización de Formaciones*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2007.
- [45] Villamar, M. J. *Apuntes de Caracterización de Yacimientos*. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2007.
- [46] Waxman, M. H. y Smits, L. J. M. *Electrical Conductivities in Oil-Bearing Shaly Sands*. Society of Petroleum Engineers, 1968. pp. 145–160.

- [47] Waxman, M. H. y Thomas, E. C. *Electrical Conductivities in Shaly Sands – I. The Relation Between Hydrocarbon Saturation and Resistivity Index; II. The Temperature Coefficient Of Electrical Conductivity*. Society of Petroleum Engineers – AIME, 1972. pp. 161–173.
- [48] http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Suelos/MetodosQuimicosSuelos.htm: Calderón, F. y Pavlova, M. Metodologías para Análisis Químico de Suelos, 1999.
- [49] <http://edafologia.ugr.es/introeda/tema05/ccs.htm#anchor282513>: Lección 5, Propiedades Físicoquímicas.
- [50] http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin_atmica: Espectrometría de absorción atómica.
- [51] <http://www.glossary.oilfield.slb.com>
- [52] <http://www.monografias.com>: Minerales Arcillosos, Un Enfoque Químico.
- [53] <http://www.oilproduction.net/gpa.htm>: G. P. A. Estudios y Servicios Petroleros S. R. L. Notas Técnicas N° 12, N° 14, N° 18 y N° 19.
- [54] <http://www.tonatiuh.geofisica.unam.mx>: Mineralogía de Arcillas 5 (Propiedades).
- [55] http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/abs_at.htm: Absorción y Emisión Atómica.
- [56] <http://yacimientos-de-gas-condensado.blogspot.com/2008/02/propiedades-fsicas-del-medio-poroso.html>: La Comunidad Petrolera, 2008.
- [57] <http://www.scijournals.org/misc/conversion.shtml>: SCI journal Conversion Factors for SI and non – SI Units.
- [58] <http://es.wikipedia.org/wiki/>: Adhesivo Epóxico; Capacidad de Intercambio Catiónico.
- [59] <http://www.zeta-meter.com>: Potencial Zeta, Un Curso Completo en 5 Minutos.